

Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas

Método das ondas distorcidas aplicado no espalhamento inelástico de  
elétrons por moléculas de metano

Marcos Araquem Scopel

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr.  
Sergio Eduardo Michelin e apresentada ao  
Curso de Pós-Graduação em Física da UFSC  
em preenchimento parcial dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Física.

Florianópolis  
Julho 2009

Trabalho financiado pela Capes/CNPq

# Agradecimentos

Agradeço:

À Capes e ao CNPq, agências fomentadoras desse trabalho.

Aos professores da banca examinadora: Oséias Alves Pessoa, Miltom Fujimoto, Danilo de Paiva Almeida e Gerson Rodrigues pelas correções e sugestões inestimáveis para o aperfeiçoamento do trabalho.

Aos grandes amigos: Cesar, Adriana, Adriane, Humberto, Higinio pelo apoio e companheirismo ao longo dessa caminhada.

Ao meu orientador Dr. Sergio Eduardo Michelin pela disposição, amizade, e apoio fundamental para a concretização do trabalho.

À minha doce e amada esposa Priscilla, a maior incentivadora e melhor companheira.

# Resumo

Neste trabalho iremos abordar o espalhamento inelástico de elétrons pela molécula de  $CH_4$  (metano). Mais precisamente, a transição eletrônica entre o estado fundamental singlete para o estado excitado tipo singlete,  $(1t_2 \rightarrow 3sa_1) {}^1T_2$ . Foram calculadas as seções de choque diferenciais inelásticas (DCS's) e as seções de choque integrais inelásticas (ICS's) para esse tipo de transição. Para comparar nossos resultados, com alguns dados experimentais disponíveis na literatura, efetuamos a soma das transições singlete-singlete com tripleto-triplete. O método das ondas distorcidas (DWM) combinado com o método variacional de Schwinger iterativo (SVIM) foi utilizado para resolver as equações do espalhamento. Fizemos um estudo comparativo dos nossos dados no nível de dois canais fracamente acoplados com alguns poucos resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Propomos completar a matriz de transição na aproximação da onda distorcida com a primeira aproximação de Born através da inclusão de um potencial do tipo dipolar. Primeiramente fizemos apenas a implementação computacional da matriz-T de transição direta, sem a correção com Born. Para isso escolhemos uma molécula que não possui momento de dipolo elétrico, trata-se da molécula  $CH_4$ . Outro motivo da escolha de nossa molécula alvo foi a possibilidade de se reduzir através de operações de simetrias, o grupo pontual  $T_d$  do alvo aqui estudado, para o grupo pontual  $C_{2v}$  *não-planar* a fim de aproveitar os pacotes computacionais do nosso grupo de trabalho já adaptados para esse tipo de simetria. Nossos resultados mostram bom acordo com os dados teóricos e experimentais descritos na literatura.

# Abstract

In this work we study the electron inelastic scattering of the  $\text{CH}_4$  (methane) molecule. More precisely, the electronic transition from singlet ground state to the excited singlet state, ( $1t_2 \rightarrow 3sa_1$ )  $^1T_2$ . The differential inelastic cross section (DCS's) and the integral inelastic cross sections (ICS's) were calculated for this type of transition. To compare our results with data available in the literature we carried out sum of the singlet-singlet with triplet-triplet transitions. The method of the distorted waves combined with Schwinger variational interactive method was used to describe the scattering equations. We made a comparative study of our data at the level of two weakly coupled channels with some few theoretical and experimental results available in the literature. We propose to complete the transition matrix in the approximation of the distorted wave with the first Born approximation by the inclusion of a dipolar potential. Firstly we made the computational implementation of the direct transition T-matrix, without the Born correction. We choice the methane molecule which does not present a electric dipole moment. Another reason for the choice of this molecule because it is possibility to reduce the tetrahedral point group  $T_d$  to the non-planar point group  $C_{2v}$  through symmetry operations aiming to use the computational programmes available in our group and had already adapted for this type of symmetry. The calculated results obtained in this work are in good agreement with theoretical and experimental data available in the literature.

# Sumário

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>ii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Abreviações .....</b>	<b>vii</b>
<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Teoria Geral do Espalhamento .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Seção de Choque.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Sistema de Referência e Unidades.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 Equação de Onda .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Amplitude de Espalhamento .....</b>	<b>8</b>
<b>1.5 Primeira Aproximação de Born .....</b>	<b>12</b>
<b>1.6 Transições Eletrônicas Singleto-Singleto.....</b>	<b>13</b>
<b>Capítulo 2 Métodos Utilizados no Estudo do Espalhamento .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Método da Ondas Distorcidas.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Método Variacional Iterativo de Schwinger.....</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo 3 Descrição do Alvo .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Equação de Schrödinger para Muitos Corpos .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Método LCAO-MO .....</b>	<b>26</b>

3.4 Método de Hartree-Fock para Moléculas .....	27
3.5 Potencial de Interação .....	30
3.6 Funções de Bases .....	31
Capítulo 4 Matriz do Espalhamento .....	33
4.1 Matriz de Transição no DWM completada com Born .....	33
4.2 Cálculo do Termo Analítico da Matriz de Espalhamento na Primeira Aproximação de Born .....	36
4.3 Cálculo do Termo de Interferência .....	39
4.4 Cálculo da Matriz de Born expandida em Ondas Parciais .....	43
4.5 Cálculo da Matriz Onda Distorcida .....	46
Capítulo 5 Resultados.....	50
5.1 Revisão Bibliográfica para a Molécula de CH <sub>4</sub> .....	50
5.2 Propriedades Moleculares do CH <sub>4</sub> .....	51
5.3 Resultados e Discussões .....	54
Capítulo 6 Conclusões.....	68
Referências .....	69

# Lista de Abreviações

Abaixo constam as abreviações utilizadas nesse trabalho. Optamos em manter algumas abreviações em inglês devido a sua ampla utilização na literatura.

<b>DWM</b> .....	Método das Ondas Distorcidas
(do inglês - DWM "Distorted Wave Method")	
<b>DCS</b> .....	Seção de Choque Diferencial
(do inglês - DCS "Differential Cross Section")	
<b>SVIM</b> .....	Método Variacional Iterativo de Schwinger
(do inglês - SVIM "Schwinger Variational Interactive Method")	
<b>ICS</b> .....	Seção de Choque Integral
(do inglês - ICS "Integral Cross Section")	
<b>OOS</b> .....	Força do Oscilador Óptico
(do inglês - OOS "Optic Oscillator Strengt")	
<b>LCAO-MO-SCF</b> .....	Combinação Linear de
Orbitais Atômicos para formação de Orbtais Moleculares num Campo Auto-Consistente.	
(do inglês – LCAO-MO-SCF "Linear Combination of Atomic Orbital Molecular Orbitals-Self Consistent Field")	
<b>MO</b> .....	Orbital Molecular
(do inglês - MO "Molecular Orbital")	
<b>IVO</b> .....	Orbital Virtual Melhorado
(do inglês - IVO "Improved Virtual Orbitals")	
<b>HF</b> .....	Hartree-Fock

**SMC**..... Método Multicanal de Schwinger  
(do inglês - SMC “Schwinger Multichannel”)

**MCF** ..... Método das Frações Continuadas  
(do inglês - MCF “Method of Continued Fractions”)

**GAMMES**.....  
(do inglês - GAMMES “General Atomic and Molecular Electronic Structure System”)



# Introdução

O estudo de colisões entre elétrons e moléculas é uma das linhas de pesquisa de maior investigação em física molecular e encontra diversas aplicações em áreas científicas e tecnológicas [1,2,3,4]. Por exemplo, no estudo de plasmas, meio gasoso onde existem moléculas neutras, íons e elétrons livres, torna-se fundamental o conhecimento da seção de choque de espalhamento de elétrons para o entendimento da dinâmica do plasma, ou seja, é necessário conhecer a eficiência de cada processo na colisão eletrônica.

Nas últimas décadas, a excitação eletrônica a partir de camadas de valência ou de camadas internas, por impacto de elétron tem sido alvo de estudos por muitos grupos de pesquisa. Conhecer a seção de choque elástica e inelástica na colisão elétron-molécula é fundamental para entendermos mais sobre a natureza da interação bem como o de podermos quantificar a eficiência de cada possível processo na colisão.

Atualmente, na literatura, podemos encontrar vários estudos de espalhamento inelástico de elétrons por moléculas com geometria linear. Referências importantes para consulta podem ser obtidas nos trabalhos de Itikawa [5] e Hitchcock e col. [6]. Como exemplos adicionais, podemos citar estudos de espalhamento inelástico de Kretinin e col. (2008) [7] para átomos e moléculas de  $H_2$ . A excitação e ionização a partir da camada-**K(C1s)** da molécula **HCN** e da molécula de **C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** [8] e também estudos de excitação eletrônica a partir de camadas internas por impacto de elétrons sobre outras moléculas de simetria linear tais como: **CO**, **CO<sub>2</sub>**, **OCS** e **CS<sub>2</sub>** [9] e moléculas de **N<sub>2</sub>** [10].

Até onde sabemos existem poucos trabalhos para processos de excitação eletrônica por moléculas não pertencentes ao grupo de simetria linear. Esses poucos trabalhos encontrados na literatura, envolvem excitação vibracional ou rotacional, como pode ser visto em trabalhos recentes, como os de Gupta e Baluja (2006) [1] que realizaram estudos sobre o espalhamento inelástico (transições rotacionais) de elétron por moléculas de **SO<sub>2</sub>**, o trabalho de Itikawa (2004) [11] e Nishimura e Gianturco (2002) [3] que realizaram estudos de excitação vibracional por impacto eletrônico por moléculas de **CH<sub>4</sub>**.

Existem alguns estudos que envolvem excitação eletrônica por impacto de elétrons em moléculas de simetria  $C_{2v}$ . Como exemplos consultar estudos realizados por nosso grupo em moléculas de  $H_2O$  [12] e de  $H_2S$  [13].

Como exemplo de alguns trabalhos que envolvam outras simetrias, podemos citar o de Winstead e col. (1992) [14] que utilizou o método de Schwinger multicanal para calcular as seções de choque para excitação eletrônica por moléculas de  $C_5H_6$ . Onde a transição estudada foi  $((5a'_1 \rightarrow 3a''_2)^3 A''_2)$  e mesmo assim somente no nível de dois canais mostrando apenas um resultado para energia de 10,5 eV do elétron incidente. Podemos encontrar ainda alguns trabalhos experimentais, que envolvam excitação a partir de camadas internas por impacto de elétrons, sobre outras moléculas de outras simetrias, como pode ser visto em Hitchcock e col. (2002) [6].

Por sua vez, o método das ondas distorcidas (**MOD**) tem sido usado com sucesso por vários autores ao longo dos anos. Em 1978, Bransden e McDowell [15] compararam os dados experimentais para o espalhamento elástico e de excitação eletrônica por átomos leves com os dados teóricos obtidos do método da onda distorcida, para energias a partir do primeiro limiar de excitação. Os resultados indicaram considerável utilidade do **MOD** nessa faixa de energia devido ao seu baixo custo computacional e a simplicidade envolvida em sua teoria, ao contrário da enorme dificuldade, tanto computacional quanto teórica, dos métodos multicanais.

Em 1999, Kroin [16] utilizaram o **MOD** no estudo do processo de excitação de camada interna por impacto de elétrons para a molécula de  $CO_2$ . As razões entre as seções de choque integral, para as transições que conduzem ao estado final tipo tripleto e singleto, na aproximação da onda distorcida, mostraram boa concordância com os dados experimentais. Posteriormente, Kroin e col. [17] aplicou o método no cálculo das seções de choque diferencial e integral para a excitação por impacto de elétrons por molécula de  $CO$ , obtendo uma boa concordância entre os resultados teóricos e as medidas experimentais. No ano de 2003 Michelin e col. [9] aplicaram o **MOD** no estudo da excitação eletrônica a partir de camadas internas no grupo de moléculas  $CO$ ,  $OCS$ ,  $CO_2$  e  $CS_2$ . Mais uma vez, houve um bom acordo qualitativo entre as seções de choque diferenciais calculadas na aproximação **MOD** e os dados experimentais.

Em 1995, Lee e col. [12] estenderam pela primeira vez o método das ondas distorcidas ao estudo da excitação eletrônica por impacto de elétrons por moléculas não lineares de simetria  $C_{2v}$ , mais precisamente, por moléculas de  $H_2O$ . Como uma continuação deste tipo de

estudo, o objetivo do presente trabalho é estender a aplicação do MOD para o estudo do espalhamento inelástico por moléculas que possuam qualquer simetria.

Porém, quando estamos interessados nas transições eletrônicas que possuam a mesma simetria de spin, isto é, que possuam a mesma multiplicidade no estado fundamental e no estado excitado, que envolvam transições do tipo singleto  $\rightarrow$  singleto, a convergência é muito lenta. Neste caso, para garantir a convergência das seções de choque utiliza-se o **MOD** completado com a primeira aproximação de Born dipolar. A matriz de transição  $T$  na aproximação da onda distorcida é obtida na aproximação no nível de dois canais desacoplados, sejam eles, o estado fundamental e o estado para o qual se quer excitar.

Para as transições opticamente proibidas, isto é proibidas por dipolo, somente a parte de troca da matriz de espalhamento  $T$  é necessária. No entanto, como já frisamos no início desta discussão, para as transições permitidas por dipolo, transições do tipo singleto-singleto, a convergência na expansão em ondas parciais é lenta e requer a inclusão de altos valores de  $l$  nas expansões em ondas parciais. A convergência da expansão poderá ser rapidamente alcançada se incluirmos a *primeira aproximação do Born diretamente na matriz de transição*  $T$ .

Para isso, será usado um potencial semi-empírico, mais precisamente, um potencial tipo dipolar. A escolha deste tipo de potencial se deve ao fato de que a presença do momento de dipolo permanente, em moléculas poliatômicas de simetria arbitrária, é particularmente dominante na interação.

As funções de onda do elétron incidente e espalhado serão obtidas através do método variacional iterativo de Schwinger (SVIM). Esse método foi derivado por Lucchese e col. [18,19] e vem sendo utilizado com sucesso durante anos por diversos grupos de trabalho [20] inclusive pelo nosso grupo, como pode ser verificado nas referências acima e em nossos recentes trabalhos: Michelin e col. (2006) [21], 2009 [22] e (2009) [23].

O espalhamento inelástico estudado neste trabalho é o espalhamento do elétron pela molécula  $\text{CH}_4$  (metano), mais precisamente a excitação eletrônica singleto-singleto para os estados  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ). Nossos dados para o nível de dois canais fracamente acoplados serão comparados com os resultados teóricos e os dados experimentais contidos no trabalho de Winstead e col. [24]. Até onde sabemos esses são os únicos dados para o espalhamento inelástico disponíveis na literatura. A molécula de  $\text{CH}_4$  pertencente ao grupo pontual  $T_d$  será reduzida a simetria  $C_{2v}$  não planar.

# Capítulo 1

Neste capítulo será apresentado um resumo teórico do formalismo do espalhamento tendo como referência base o livro de C. J. Joachain [25].

## 1 Teoria Geral de Espalhamento

### 1.1 Seção de Choque

Em física atômica e molecular, as seções de choque para colisões de elétrons com átomos ou moléculas fornecem importantes informações sobre a natureza da interação elétron-(átomo/molécula). De posse desses dados, *podemos inferir diretamente sobre a probabilidade da ocorrência desse processo durante a colisão eletrônica*. Ou seja, somos capazes de determinar, *para uma dada energia do elétron incidente, quais os possíveis canais de espalhamento que poderão ser acessados ou não*.

Define-se a seção de choque de espalhamento em uma colisão como “*a razão entre o número de eventos observados, por fluxo de partículas incidentes no alvo por unidade de tempo e por número de centros espalhadores* [25].”

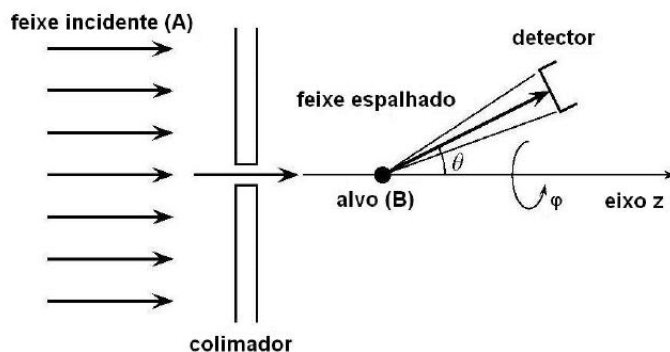


Fig.1 A figura mostra uma representação do processo colisional entre o elétron incidente e a molécula alvo.

## 1.1 Seção de Choque

---

Podemos expor o parágrafo acima como:  $N_A$  o número de partículas A por unidade de tempo que atinge perpendicularmente a área  $S$  do alvo, de espessura desprezível. Assim, o fluxo de partículas incidente sobre o alvo será:

$$\phi_A = \frac{N_A}{S} \quad (1.1)$$

Seja  $n_B$  o número de centros espalhadores na superfície  $S$  e  $N_B$  a densidade superficial média de partícula do alvo. Então,

$$n_B = A N_B \quad (1.2)$$

Se  $N$  é o número de total de partículas A que interagem com o centro espalhador por unidade de tempo, então é diretamente proporcional ao fluxo incidente  $\phi_A$  e ao número de centros espalhadores  $n_B$ . Ou seja,

$$N = \sigma_T \phi_A n_B \quad (1.3)$$

$\sigma_T$  é uma constante de proporcionalidade chamada de *seção de choque total* para o espalhamento de partículas A pelas partículas B. Uma análise dimensional na equação acima mostra que  $\sigma_T$  tem dimensão de área.

É de nosso interesse sabermos a direção de espalhamento das partículas emergentes após a colisão com o alvo. Podemos então introduzir o conceito de seção de choque diferencial como a *razão do fluxo emergente de partículas espalhadas através da superfície esférica  $r^2 d\Omega$  pelo fluxo de partículas incidentes*:

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{dN}{\phi_A n_B d\Omega} \quad (1.4)$$

Onde  $N$  é o número de partículas espalhadas por unidade de tempo no ângulo sólido  $d\Omega$ .

### 1.2 Sistema de Referência e Unidades

O sistema de referência adequado para o estudo teóricos de espalhamento é o sistema do centro de massa, onde a origem das coordenadas é o centro de massa do sistema elétron-molécula. Como boa aproximação considera-se a origem dos eixos como o centro de massa dos núcleos da molécula, visto a grande diferença entre a massa da molécula e a massa do elétron. Escolhe-se a direção do eixo- $\hat{z}$  desse sistema coincidente com o eixo principal de simetria da molécula.

Em estudos experimentais, utiliza-se o sistema de laboratório para a realização das medidas. Nesse sistema de referência a origem de coordenadas é escolhida sobre o centro da região de colisão formada pela intersecção dos feixes de projéteis e alvos.

Portanto, para que se possam fazer comparações entre resultados teóricos e experimentais é necessário realizar uma transformação de coordenadas, executando uma rotação dos eixos de coordenadas, utilizando as matrizes de rotação finita com os ângulos de Euler.

O sistema de unidades adotado nas equações apresentadas nesse trabalho será a unidade atômica (ua), onde a massa do elétron, a sua carga elétrica e  $\hbar$ , a constante de Planck dividida por  $2\pi$ , serão, respectivamente, iguais a 1. No entanto, as seções de choque são expressas em unidades de  $\text{cm}^2/\text{sr}$  (para as DCS's) e  $\text{cm}^2$  (para as ICS's).

### 1.3 Equação de Onda para o Elétron de Espalhamento

No estudo das colisões eletrônicas precisamos encontrar a solução da equação de Schrödinger independente do tempo, não relativística, para a função de onda do elétron espalhado. Para isso necessitamos conhecer o potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula alvo.

Uma vez que o detector do elétron espalhado está localizado numa região suficientemente distante da região de interação, podemos considerar com boa aproximação para a solução da equação, um potencial de interação de curto alcance  $V(r)$ . Desse modo, em unidades atômicas,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

$\psi(\vec{r})$  é a função de onda do elétron sob influência do potencial  $V(r)$  e  $E = \frac{k^2}{2}$  a sua energia total.

Podemos facilitar a solução da equação introduzimos um potencial  $V(r) = 2U(r)$  e que tenda a zero mais rápido que  $r^{-1}$ .

Reescrevendo a Eq. (1.5) temos

$$(\nabla^2 + k^2 - U(r))\psi(r) = 0 \quad (1.6)$$

Para a região assintótica, onde é fraco o alcance do potencial de interação a solução para a eq. 1.6 será dada por:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow A \left[ \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) + f(\vec{k}, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (1.7)$$

A função de onda total para descrever o movimento do elétron, na região considerada, é dada com boa aproximação por uma combinação da função de onda da partícula livre e da função de onda espalhada, representada pelo último termo da expressão acima.

O termo  $f(\vec{k}, \theta, \phi)$  é a chamada *amplitude de espalhamento na direção de  $\Omega(\theta, \phi)$*  e  $A$  é uma constante de normalização.

### 1.4 Amplitude de Espalhamento

A amplitude espalhamento pode ser encontrada considerando a densidade de probabilidade de corrente associada a equação de Schördinger:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{2i} [\psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r})] \quad (1.8)$$

Onde  $\rho = \psi^* \psi$  é a densidade de probabilidade e  $\vec{j}$  satisfaz a equação da continuidade

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (1.9)$$

Para uma onda plana

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (1.10)$$

Usando o operador gradiente em coordenadas esféricas, e substituindo a eq. (1.7) na eq. (1.8), (será omitida a dependência em  $\vec{k}$  na amplitude de espalhamento) temos o fluxo emergente radial através de uma unidade de área normal a  $\hat{r}$ :

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{1}{2i} \left[ e^{-ikr \cos \theta} + f^*(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr}}{r} \right] \times \left[ e^{ikr \cos \theta} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \right\}, \quad (1.11)$$

O fluxo de ondas planas incidentes  $Ae^{ikz}$  através de uma superfície perpendicular ao eixo  $\hat{z}$  (direção de incidência) é:

$$\vec{j}_{inc} \cdot \hat{k}_i = A^* A k \quad (1.12)$$

Por outro lado, o fluxo radial somente de ondas esféricas emergentes é dado por



## 1.4 Amplitude de Espalhamento

---

$$\vec{j}_{esp} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{1}{2i} f^*(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \right\} \quad (1.13)$$

para grandes valores de  $r$

$$\vec{j}_{esp} \cdot \hat{r} = A^* A k r^{-2} |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (1.14)$$

Termos de ordem maiores de  $r^{-2}$  foram desprezados. Usando as eqs. (1.12) e (1.13), escrevemos a eq. (1.11) na forma,

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = (\vec{j}_{inc} + \vec{j}_{esp} + \vec{j}_{int}) \cdot \hat{r} \quad (1.15)$$

Onde o termo

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{1}{2i} \left[ e^{-ikr \cos \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left( f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) + f^*(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{ikr \cos \theta} \right] \right\}, \quad (1.16)$$

Surge da interferência entre a onda plana incidente e a onda esférica emergente (espalhada).

Logo,

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{k}{2} \left[ f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr(1-\cos \theta)} + \cos \theta f^*(\theta, \varphi) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{-ikr(1-\cos \theta)} \right] \right\} \quad (1.17)$$

De (1.17) temos que o fluxo de partículas espalhado através de uma superfície esférica  $r^2 d\Omega$  é:

$$A^* A k_f |f(k, \theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (1.18)$$

Onde  $k_f$  é momento do elétron espalhado

e o fluxo de partículas incidentes é:

## 1.4 Amplitude de Espalhamento

---

$$A^* A k_i \quad (1.19)$$

Onde  $k_i$  é o momento do elétron incidente.

Dividindo a expressão (1.18) pela (1.19) e por um elemento de ângulo sólido  $d\Omega$  temos justamente a definição da seção de choque diferencial.

Assim, podemos reescrever a eq. 1.4 como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(k, \theta, \phi)|^2 \quad (1.20)$$

Para o caso do espalhamento elástico  $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|$  e para o espalhamento inelástico  $|\vec{k}_f| \neq |\vec{k}_i|$ .

Pela integração da equação acima sobre todos os ângulos de espalhamento  $(\theta, \phi)$  obtemos a seção de choque integral:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi |f(k, \theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta \quad (1.21)$$

Necessitamos ainda encontrar uma expressão para a amplitude de espalhamento. Para isso, iremos escrever uma solução geral da equação de Schrödinger para o movimento de um elétron numa região de potencial  $U(r)$ . Mais precisamente, estamos interessados numa solução para a função de onda do elétron espalhado pela região de interação com a molécula alvo. A equação de Schrödinger dada por (1.6):

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (1.22)$$

Será reescrita em sua forma integral, conhecida como a equação de *Lippmann-Schwinger*:

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.23)$$

Onde  $\phi(\vec{r})$  é a solução da parte homogênea da equação:

$$(\nabla^2 + k^2)\phi(\vec{r}) = 0 \quad (1.24)$$

$$\text{e } \phi_{\vec{k}_i} = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) \text{ é a função de onda para a partícula livre.} \quad (1.25)$$

A solução para a parte não-homogênea da equação é a função de Green  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  que satisfaz a equação:

$$(\nabla^2 + k^2)G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.26)$$

A função de Green será escrita de tal modo que a função de onda plana seja uma onda esférica para altos valores de  $r$ ,

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.27)$$

Pode-se notar que na equação acima o comportamento de uma onda esférica para a onda espalhada, presente na forma  $(e^{ikr}/r)$ .

Substituindo (1.25) e (1.27) em (1.23) temos,

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[ -\frac{1}{4\pi} \int \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \quad (1.28)$$

$\vec{k}_f = k\hat{r}$  é o vetor de onda na direção do detector.

Finalmente, comparando as eqs. (1.7) e (1.28) encontramos uma expressão para a *amplitude de espalhamento* dada por,

$$f(\vec{k}, \theta, \phi) = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int \exp(i\vec{k}\hat{r} \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.29)$$

Utilizando a notação de Dirac,

$$f(\vec{k}, \theta, \phi) = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (1.30)$$

## 1.5 Primeira Aproximação de Born

A primeira aproximação de Born consiste em considerar, no regime de altas energias do elétron incidente ou para potenciais de interações fracos, que a função de onda do elétron espalhado possa ser descrita por uma função de onda plana. Uma vez que o elétron incidente é muito rápido, o tempo de interação elétron-molécula é muito pequeno e o processo de colisão perturba muito pouco a função de onda do elétron espalhado.

Essa função de onda pode ser expandida em uma série perturbativa, conhecida como série de Born.

A função de onda de espalhamento na aproximação de Born consiste em resolver perturbativamente a equação de *Lippmann-Schwinger*. Pois como exposto anteriormente, a função de onda espalhada, solução dessa equação, é definida para uma região cujo alcance do potencial de interação é fraco.

Procedendo com a expansão iterativamente da Equação (1.23),

$$\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = \left| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle + G_0 U \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (1.31)$$

$$\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = \left| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle + G_0 U \left( \left| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle + G_0 U \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \right) \quad (1.32)$$

$$\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = \left| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle + G_0 U \left[ \left| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle + G_0 U \left( \left| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle + G_0 U \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \right) \right] \quad (1.33)$$

## 1.5 Primeira Aproximação de Born

---

Com boa aproximação podemos truncar a série no termo de primeira ordem, se o potencial de interação for fraco. Substituindo a série na Eq. (1.30) obtemos a amplitude de espalhamento na *primeira aproximação de Born*:

$$f_{Born} = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U(\vec{r}') \right| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle = -2\pi^2 T \quad (1.34)$$

Onde  $\phi_{\vec{k}} = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  é a função de onda para a partícula livre.

## 1.6 Transições Eletrônicas Singlete-Singlete

O objeto de estudo do trabalho é a excitação eletrônica de moléculas por impacto eletrônico. Nesse tipo de processo, o elétron incidente, no processo de colisão com a molécula, transfere parte de sua energia com a promoção de um elétron molecular para um estado final mais energético.

Sabemos que um sistema físico que possua um momento de dipolo elétrico permanente pode ter uma variação em sua energia potencial pela interação deste com um campo elétrico externo.

Em nosso caso o sistema físico são as moléculas que possuem um momento de dipolo elétrico natural e (ou induzido), e a excitação eletrônica, pode se dar pela interação de dipolo com o campo elétrico do elétron incidente. Em unidades atômicas, e no referencial do laboratório, essa interação será descrita pela expressão:

$$V(r) = \frac{p \cos \gamma}{r^2} \quad (1.35)$$

Onde  $\gamma$  é o ângulo entre o momento de dipolo elétrico  $\vec{p}$  da molécula e o vetor de onda do elétron espalhado na direção  $\hat{r}$ .

## 1.6 Transições Eletrônicas Singleto-Singlete

---

Quando a excitação ocorre por essa via, as transições eletrônicas entre os estados iniciais e finais do sistema obedecem a uma regra de seleção dada por.

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1\end{aligned}\tag{1.36}$$

Ou seja, as transições ocorrerão somente entre os estados que possuam a **mesma configuração de spin**, isto é, que possuam a mesma multiplicidade no estado fundamental e no estado excitado, são *as chamadas transições permitidas por dipolo, por exemplo, as do tipo singleto  $\rightarrow$  singleto, tripleto  $\rightarrow$  tripleto*.

Esse tipo de transição é dominante quando a energia de excitação é muito menor que a energia do elétron incidente e para baixos ângulos de espalhamento [26,27]. Essa condição experimental conduz a valores muito pequenos do momento transferido para o alvo a partir da colisão com o elétron incidente. Ou seja, a interação entre o elétron incidente e o alvo é fraca.

Pode-se verificar por inspeção da equação abaixo que o momento transferido na colisão é baixo quando o último termo do lado direito da equação tende a um valor máximo. Condição que ocorre quando para pequenos valores do ângulo de espalhamento.

$$q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta\tag{1.37}$$

Lassette e Skerbele [28] demonstraram que na validade da Primeira Aproximação de Born, e no limite em que o momento transferido  $q$  tende a zero a Força do Oscilador Generalizado  $F_{if}$  tende a Força do Oscilador Óptico (OOS).

$$F_{if} = \frac{E_{if}}{2} \frac{k_i}{k_f} \left| q^2 \right| \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{if}\tag{1.38}$$

Expandindo-se a equação acima em potências de  $q$  [26],

$$F_{if} = OOS + qF^{(1)} + q^2F^{(2)} + \dots \quad (1.39)$$

$$\text{No limite } q \rightarrow 0 \quad F_{if} = OOS$$

Uma vez que sabemos estimar a tendência da excitação eletrônica por transições opticamente permitidas também é útil prever o comportamento da seção de choque para excitação eletrônica. A DCS se relaciona com a Força do Oscilador Óptico através da expressão [29]:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{if} = \frac{2}{E_{if}} \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{q^2} (OOS) \quad (1.40)$$

Da equação acima podemos notar o comportamento  $\frac{1}{q^2}$  das curvas de DCS's para a excitação eletrônica singleto-singleto.

# Capítulo 2

Neste capítulo serão abordados os métodos utilizados para a obtenção das funções de onda do elétron incidente e convergência da matriz T de espalhamento.

## 2 Métodos Utilizados no Estudo do Espalhamento

### 2.1 Método das Ondas Distorcidas (DWM)

O método das ondas distorcidas vem a décadas sendo utilizado com sucesso no estudo de processos de excitação de elétrons por impacto eletrônico [16,17,21,30,31,32,33,34,35,36,37].

Esse método baseado no formalismo do potencial duplo (*two-potential*) pode nos fornecer uma boa aproximação para a matriz de espalhamento.

A idéia principal do método da onda distorcida é contornar o problema de se estabelecer quantos e quais canais devem ser considerados no acoplamento e qual é a importância de cada um deles no processo de espalhamento. Uma melhor descrição da dinâmica de excitação eletrônica deve considerar o maior número de possíveis estados moleculares energeticamente acessíveis para o elétron excitado. Ou seja, a função de onda do estado final da molécula é construída levando-se em conta todos os possíveis canais de espalhamentos energeticamente acessíveis para o elétron incidente, que são os possíveis modos de fragmentação do sistema composto na colisão, que podem ser, por exemplo, além da excitação eletrônica, a excitação rotacional, a excitação vibracional e a captura. Nesse



## 2.1 Método das Ondas Distorcidas (DWM)

---

sentido, dizemos que os canais envolvidos na excitação estão *fortemente acoplados*. Esse tipo de acoplamento utilizado no estudo da excitação eletrônica é a base dos métodos multicanais.

Na aproximação da onda distorcida, consideramos que os canais envolvidos na excitação são unicamente dois estados, o fundamental, canal de entrada, e o estado eletrônico final, o canal de saída. Dessa forma dizemos que esses estados estão *fracamente acoplados*, pois consideramos que os demais elétrons da molécula “pouco” influenciam o elétron incidente durante o processo de excitação e assim todos os outros possíveis canais energeticamente acessíveis para esse elétron podem ser desconsiderados.

A Equação de Schrödinger para o movimento do elétron incidente na região do campo de potencial dado por  $V_1 + V_2$  [25]:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.1)$$

$$H = H_0 + V_1 + V_2 \quad (2.2)$$

Onde  $H_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + H_M$ . O primeiro termo representa a energia cinética do elétron incidente e  $H_M$  é o Hamiltoniano molecular.  $V_1$  é o potencial escrito para a molécula no estado fundamental e pode ser, por exemplo, um potencial tipo estático-troca e  $V_2$  é o potencial de que inclui interações de menor intensidade e portanto será considerado um termo de perturbação.

Primeiro iremos considerar a distorção na função de onda causada pelo potencial  $V_1$ . Substituindo (2.2) em (2.1) temos,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + H_M - E\right)|\psi\rangle = V_1|\psi\rangle \quad (2.3)$$

A solução da parte homogênea  $V_1 = 0$  é uma onda plana  $|\psi\rangle = |\phi_{\vec{k}_i}\rangle$ .

## 2.1 Método das Ondas Distorcidas (DWM)

---

Para a parte não homogênea reescrevemos (2.3) como,

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + H_M + V_1 \right) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.4)$$

Cuja solução será dada por,

$$|\chi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\phi_{\vec{k}_i}^+\rangle + G_0^{(+)} V_1 |\chi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.5)$$

$|\chi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  representa a onda *incidente* na região de colisão e distorcida pelo potencial de interação  $V_1$  da molécula ainda no estado fundamental. Essa função é a combinação de um termo de onda plana, que descreve o elétron longe do alcance do potencial molecular, mais um termo que representa a função de onda elétron na presença desse potencial.  $G_0^{(+)}$  é a função de Green para o Hamiltoniano livre  $H_0$ .

Podemos também escrever  $|\chi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$  como a onda *espalhada* distorcida pelo potencial  $V_1$  com a molécula agora no estado excitado,

$$|\chi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle = |\phi_{\vec{k}_f}^-\rangle + G_0^{(-)} V_1 |\chi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle \quad (2.6)$$

Essa função é igual a soma da função de onda *espalhada* distorcida pelo potencial da molécula no estado fundamental  $\phi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ , mais um termo que representa a função de onda *espalhada* na presença do potencial da molécula excitada.

A solução exata para a função de onda do elétron no contínuo será dada pela solução da Eq. de Schrödinger para o elétron na presença dos potenciais  $V_1 + V_2$ ,

$$(H'_0 + V_2)\psi = E\psi \quad (2.7)$$

Onde,  $H'_0 = H_0 + V_1$

## 2.1 Método das Ondas Distorcidas (DWM)

---

A função de onda *incidente* distorcida total, ocasionada por  $V_1$  e  $V_2$  será dada por:

$$\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = \left| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + G^{(+)} V_2 \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (2.8)$$

$G^{(+)}$  é a função de Green para o Hamiltoniano  $H'_0$ .

O último termo do lado direito representa a função de onda *incidente* distorcida pelo potencial de perturbação da molécula no estado fundamental.

A função de onda *espalhada* distorcida total, ocasionada por  $V_1$  e  $V_2$  será dada por:

$$\left| \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle = \left| \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle + G^{(-)} V_2 \left| \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle \quad (2.9)$$

Se o potencial  $V_2$  representa uma interação fraca, ou seja,  $V_2 \ll V_1$ , podemos em primeira aproximação considerar a função de onda exata  $\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle$  como sendo a onda distorcida  $\left| \chi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle$ ,

$$\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \cong \left| \chi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \quad (2.10)$$

Logo, a matriz de transição no formalismo do potencial duplo pode então ser escrita como,

$$T = \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right| V_1 \left| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right| V_2 \left| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (2.11)$$

O primeiro termo da equação acima pode ser desconsiderado se escolhermos um potencial  $V_1$  de maneira conveniente. Podemos fazer isso se escrevendo  $V_1$  como dependente apenas das coordenadas do elétron espalhado.

## 2.1 Método das Ondas Distorcidas (DWM)

---

Dessa forma a matriz de transição será escrita por,

$$T = \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \varphi_f \left| V_2 \right| \varphi_i \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (2.12)$$

Onde  $\varphi_f$  define o estado da molécula excitada e  $\varphi_i$  o estado fundamental da molécula.

## 2.2 Método Variacional de Schwinger Iterativo (SVIM)

Vários métodos têm sido desenvolvidos para resolver as equações de espalhamento, visto a grande complexidade da interação elétron-molécula. O método variacional de Schwinger iterativo é um método para resolver a equação integral do espalhamento, a equação de *Lippmann-Schwinger* (Eq. 1.10) em ondas parciais. Através desse método conseguimos determinar as funções de onda do elétron incidente e espalhado.

As funções de onda do espalhamento serão expandidas em ondas parciais, mais precisamente em uma base de harmônicos esféricos generalizados  $X_{lh}^{p\mu}(\hat{r})$  adaptados a simetria do alvo. Essas funções podem ser expandidas em termos de um conjunto de harmônicos esféricos  $Y_{lm}(\hat{r})$  como:

$$X_{lh}^{p\mu}(\hat{r}) = \sum_m b_{lhm}^{p\mu} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.13)$$

Onde:  $b_{lhm}^{p\mu}$  são coeficientes que satisfazem condições de ortogonalidade  $p$  é uma representação irredutível (RI) do grupo pontual da molécula,  $\mu$  é uma componente dessa representação,  $h$  é um índice que distingue as diferentes bases de mesmo (RI) correspondendo ao mesmo valor do momento angular  $l$ .

Outro motivo para a expansão em ondas parciais refere-se a necessidade das transformações entre os sistemas de referência, o do laboratório e o do centro de massa da

## 2.2 Método Variacional de Scwinger Iterativo (SVIM)

molécula, pois a relação entre os harmônicos esféricos desses dois sistemas é dada apenas por uma matriz de rotação envolvendo os ângulos de Euler.

Dessa forma as funções de onda para o espalhamento podem ser escritas como,

$$\chi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{p\mu l h} \frac{i^l}{k} \chi_{k,lh}^{(\pm)p\mu}(\vec{r}) X_{lh}^{p\mu}(\hat{k}) \quad (2.14)$$

A expressão variacional de Schwinger para os elementos da matriz-T de espalhamento expandida em ondas parciais pode ser escrita como,

$$\tilde{T}_{k,lh,l'h'}^{p\mu} = \frac{\langle \phi_{k,l',h'}^{p\mu} | U | \tilde{\chi}_{k,lh}^{(+p\mu)} \rangle \langle \tilde{\chi}_{k,lh}^{(-p\mu)} | U | \phi_{k,lh}^{p\mu} \rangle}{\langle \tilde{\chi}_{k,lh}^{(-p\mu)} | U - U G_0^{(+)} U | \tilde{\chi}_{k,lh}^{(+p\mu)} \rangle} \quad (2.15)$$

Onde  $\tilde{\chi}_{k,lh}^{(+p\mu)}$  é a função de onda do espalhamento tentativa. Essa função de onda tentativa pode ser expandida em um conjunto de funções de base do tipo funções gaussianas  $R_0 = [\alpha_i(\vec{r})]$  pertencente a  $L^2$ ,  $\alpha_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha_i \rangle$ , onde a variação dos coeficientes da expansão dará o resultado estacionário da matriz  $[\tilde{T}_{k,lh,l'h'}^{p\mu}]$  o que corresponde a obter a solução da equação de *Lippmann-Schwinger*.

$$\tilde{\chi}_{k,lh,l'h'}^{(+p\mu)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N c_{i,lh}^{(\pm)p\mu}(k) \alpha_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

A convergência da matriz de espalhamento a um valor estacionário será alcançada tomando os coeficientes  $c_{i,lh}^{(\pm)p\mu}(k)$  como parâmetros variacionais do seguinte princípio variacional,

$$\frac{\partial [\tilde{T}_{k,lh,l'h'}^{p\mu}]}{\partial c_{i,lh}^{(\pm)p\mu}} = 0 \quad (2.17)$$

## 2.2 Método Variacional de Scwinger Iterativo (SVIM)

---

Substituindo a Eq. (2.16) na matriz  $[\tilde{T}_{k,lh,l'h'}^{p\mu}]$  em (2.15), os elementos da matriz variacional obtidos através do princípio variacional (2.17) serão escritos por,

$$\tilde{T}_{k,lh,l'h'}^{p\mu} = \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_{k,l'h'}^{p\mu} | U | \alpha_i \rangle [D_{ij}^{(\pm)}]^{-1} \langle \alpha_j | U | \phi_{k,lh}^{p\mu} \rangle \quad (2.18)$$

Onde  $D_{ij}^{(\pm)}$  são os elementos da matriz,

$$D_{ij}^{(\pm)} = \langle \alpha_i | U - U G_0^{(\pm)} U | \alpha_j \rangle \quad (2.19)$$

Dessa forma a equação de *Lippmann-Schwinger*:

$$\chi_{k,lh}^{(+p\mu)}(\vec{r}) = \phi_{k,lh}^{p\mu}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \vec{r} | G_0^{(+)} U | \alpha_i \rangle [D_{ij}^{(+)}]^{-1} \langle \alpha_j | U | \phi_{k,lh}^{p\mu} \rangle \quad (2.20)$$

pode ser reescrita por,

$$\chi_{k,lh}^{(+p\mu)}(\vec{r}) = \phi_{k,lh}^{p\mu}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \vec{r} | G_0^{(+)} U | \alpha_i \rangle [D_{ij}^{(+)}]^{-1} \langle \alpha_j | U | \phi_{k,lh}^{p\mu} \rangle \quad (2.21)$$

Até agora obtemos uma solução aproximada para a equação do espalhamento. A solução será encontrada por um método iterativo considerando uma base inicial de funções gaussianas  $R_0 = \alpha_i(\vec{r})$ , onde para a *iteração zero* obteremos um conjunto de soluções de ordem zero  $S_0$  dado por,

$$S_0 = \chi_{k,l_1 h_1}^{(+p\mu(R_0))}(\vec{r}), \chi_{k,l_2 h_2}^{(+p\mu(R_0))}(\vec{r}), \dots, \chi_{k,l_{\max} h_{\max}}^{(+p\mu(R_0))}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Onde  $l_{\max}$  é o número máximo de  $l$  utilizado na truncagem da Eq. (2.14) e  $h_{\max} \leq l_{\max}$ .

Na primeira iteração utiliza-se uma nova base de expansão tal que  $R_1 = R_0 \cup S_0$ . Então o cálculo é feito nesta nova base. Ou seja, aumenta-se o conjunto de expansões utilizado em (2.21) que inclui o conjunto de soluções aproximadas  $S_0$ . A nova solução aproximada de (2.21) dará agora um novo e provavelmente melhorado conjunto de soluções

$S_1 = \tilde{\chi}_{k,l_1 h_1}^{(+)\mu(R_1)}, \tilde{\chi}_{k,l_2 h_2}^{(+)\mu(R_1)}, \dots, \tilde{\chi}_{k,l_{\max} h_{\max}}^{(+)\mu(R_1)}$ . O Próximo procedimento iterativo de uma forma similar substituirá a solução  $S_0$  no conjunto de expansões por aqueles da primeira iteração  $S_1$ . Este novo conjunto de expansões fornecerá um novo conjunto de soluções aproximadas  $S_2 = \tilde{\chi}_{k,l_1 h_1}^{(+)\mu(R_2)}(\vec{r}), \dots, \tilde{\chi}_{k,l_{\max} h_{\max}}^{(+)\mu(R_2)}$ . Isto prossegue até a convergência da matriz-T.

# Capítulo 3

Este capítulo abordará brevemente uma descrição dos métodos utilizados no cálculo da função de onda do estado fundamental e do estado excitado da molécula.

## 3 Descrição do Alvo

### 3.1 Equação de Schrödinger para Muitos Corpos

No estudo dos processos de espalhamento é necessário resolvermos a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos, nesse caso, a molécula. Seja  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  a função de onda que descreve a molécula, a equação de Schrödinger independente do tempo para esse sistema será,

$$H \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

Onde  $\vec{r}$  refere-se as coordenadas dos N elétrons e  $\vec{R}$  o conjunto de coordenadas dos M núcleos da molécula.

Para esse sistema o Hamiltoniano tem a seguinte forma:

$$H = -\frac{1}{2} - \sum_{A=1, i=1}^{N, M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1, j>1}^{N, M} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1, B>A}^{M, M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$



### 3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

---

$$= \{T_e + V_{e-nu} + V_{e-e}\} + T_{nu} + V_{nu-nu} \quad (3.3)$$

$$= H_{ele} + T_{nu} + V_{nu-nu} \quad (3.4)$$

Os índices A e B referem-se ao núcleo e os índices i e j referem-se aos elétrons. Na eq. (3.3) O primeiro termo é o operador energia cinética eletrônico; o segundo termo é o potencial de interação Coulombiano elétron-núcleo; o terceiro termo é o potencial de interação Coulombiano elétron-elétron; o quarto termo é o operador energia cinética nuclear e o último termo é o potencial de interação Coulombiano núcleo-núcleo.

### 3.2 Aproximação de Born–Oppenheimer.

O Hamiltoniano dado logo acima, possui termos que misturam as variáveis nucleares e eletrônicas, o que torna a eq. 3.1 não separável. No entanto o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas é tentar soluções aproximadas através de um desacoplamento entre movimento eletrônico e nuclear.

A idéia da Separação de Born-Oppenheimer é de que os elétrons se movem num campo de núcleos fixos, pois a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos. Dessa forma, o operador energia cinética nuclear em (3.3), menor quando comparado com os outros termos, pode ser desprezado, e a energia de repulsão nuclear será apenas uma constante de movimento (para uma dada geometria fixa) [38].

A separação desses movimentos conduz a uma função de onda total que é uma combinação linear da função de onda eletrônica  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  (parametrizada em R) e nuclear  $\chi(\vec{R})$ .

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}; \vec{R}) \chi(\vec{R}) \quad (3.5)$$

### 3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

---

Então para cada valor particular de  $\vec{R}$ ,  $\psi(\vec{r}; \vec{R})$  deve satisfazer a equação:

$$H_{ele} \psi(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon(\vec{R}) \psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.6)$$

Onde  $\psi(\vec{r}; \vec{R})$  corresponde a função eletrônica e  $\varepsilon(\vec{R})$  é a respectiva energia eletrônica.

A energia total  $E(\vec{R})$  é dada pelo autovalor do Hamiltoniano  $\{H_{ele} + V_{nu-nu}\}$  para a molécula com os núcleos fixos será dada por,

$$E(\vec{R}) = \varepsilon(\vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.7)$$

### 3.3 O Método LCAO-MO

A grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica consiste na aproximação de se considerar os orbitais moleculares (MO) escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\alpha_i(\vec{r})$  (LCAO) característicos dos átomos da molécula.

$$\varphi_\mu = \sum_i C_{i\mu} \alpha_i(\vec{r}) \quad \mu = 1, 2, \dots \quad (3.8)$$

Onde  $\varphi_\mu$  representa o  $\mu$ -ésimo orbital molecular, e os parâmetros a serem otimizados são os coeficientes  $C_{i\mu}$ , determinados variacionalmente. Se a somatória é infinita, as soluções  $\varphi_\mu$  são exatas; na prática, porém, o somatório contém apenas alguns orbitais de cada átomo, geralmente os de valência [39].

#### 3.4 Método de Hartree-Fock para Moléculas.

O método de Hartree-Fock (HF) busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula de camada fechada, considerando apenas um ou poucos determinantes de Slater [40]. A essência do método de HF é substituir o problema de resolver a equação de Schrodinger (3.6) para  $N - \text{elétrons}$ , pelo problema de resolver  $N$  equações acopladas de um-elétron.

A função de estado total do sistema de  $N - \text{elétrons}$  deve incluir explicitamente a indistinguibilidade eletrônica, ou seja, será construída como um produto anti-simétrico dos spin-orbitais de maneira a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli.

Uma maneira geral de escrever funções anti-simétricas foi introduzida por Slater. Consiste em escrever o determinante cuja diagonal principal é o produto dos spins-orbitais, cada um com um elétron diferente. Para um sistema com  $N - \text{elétrons}$  a função de onda total anti-simétrica é dada por,

$$\Phi(1,2,\dots,N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1^{(1)} & \varphi_2^{(2)} & \dots & \varphi_N^{(N)} \\ \varphi_1^{(1)} & \varphi_2^{(2)} & \dots & \varphi_N^{(N)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1^{(N)} & \varphi_2^{(N)} & \dots & \varphi_N^{(N)} \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

Onde  $(N)^{-1/2}$  é a condição de normalização e  $\Phi$  é o determinante de Slater e usamos somente a diagonal principal do determinante de Slater para representar simplifcadamente a função de onda. Ou seja,

$$\Phi = (N!)^{-1/2} A \left| \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)} \right\rangle \quad (3.10)$$

### 3.4 Método de Hartree-Fock para Moléculas

---

Onde  $\hat{A} = \frac{1}{N} \sum_p \lambda_p \hat{P}$  é um operador anti-simetrizador.  $\hat{P}$  é um operador permutação e  $\lambda_p$  é o número de transposições de  $\hat{P}$ , ou a paridade de  $\hat{P}$ .

Na teoria do campo autoconsistente (SCF) supõe-se que o potencial atuando sobre cada elétron é devido: 1) aos núcleos e 2) à distribuição de carga média dos outros elétrons.

Para o caso em que todos os orbitais moleculares são duplamente ocupados, configuração de camada fechada, por um número igual de elétrons com *spin*  $\alpha$  ( $\uparrow$ ) e de elétrons com *spin*  $\beta$  ( $\downarrow$ ), o produto anti-simétrico dos spin-orbitais que irá *definir a função de onda do estado fundamental da molécula será dado por*:

$$\Phi = (2N!)^{1/2} \hat{A} \{ (\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n} \} \quad (3.11)$$

Onde  $N = 2n$  elétrons

A energia desse sistema de elétrons é tal que:

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \equiv E \Phi \quad (3.12)$$

Onde o operador hamiltoniano, em unidades atômicas é dado por:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.13)$$

$\hat{h}(i)$  é o operador hamiltoniano de uma partícula para o  $i$ -ésimo elétron movendo-se no campo dos núcleos e  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$  representa o campo médio de HF.

$$\hat{h}(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r_{iA}} \quad (3.14)$$

### 3.4 Método de Hartree-Fock para Moléculas

---

O termo  $\frac{1}{2}\nabla_i^2$  é a energia cinética do elétron  $i$ , e  $\sum_A \frac{1}{r_{iA}}$  a energia coulombiana da interação elétron-núcleo.

A solução de (3.12) é de tal forma que,

$$E[\varphi_1 \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}] = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.15)$$

Definiremos o operador de Fock  $\hat{F}$  por:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i,j} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (3.16)$$

O operador de Fock representa um hamiltoniano efetivo do  $i$ -ésimo elétron tal que a energia potencial do campo no qual o  $i$ -ésimo elétron se encontra é constituída: pela energia de interação com os núcleos, primeiro termos de (3.16), pela energia de repulsão com todos os elétrons de *spin* opostos ao do elétron considerado  $\sum_j \hat{J}_j$  e pela energia de interação com todos os elétrons de igual *spin* ao do elétron considerado  $\sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$  [40]. O operador  $\hat{J}$  reflete um potencial direto de interação coulombiana entre os elétrons e o operador  $\hat{K}$  não possui um análogo clássico e é conhecido como operador de troca (do inglês *exchange*) que surge devido à anti-simetria da função de onda.

Atuando o operador de Fock sobre cada orbital molecular ocupado do estado fundamental  $\varphi_i$  da molécula,

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2 \quad (3.17)$$

### 3.4 Método de Hartree-Fock para Moléculas

---

Onde  $\varepsilon_i$  é a energia do orbital  $\varphi_i$ . A eq. 3.17 é conhecida como a equação canônica de Hartree-Fock, e sua solução é *autoconsistente*, pois como  $\hat{F}$  depende dos  $\varphi_i$ 's, só poderá ser conhecido quando os  $\varphi_i$ 's forem determinados. Ou seja, a solução de (3.17) é feita de forma iterativa. Na convergência os  $\varphi_i$ 's determinam  $F$  que por sua vez determinam  $\varphi_i$  [38].

No modelo de HF é possível ainda estudar estados moleculares de forma aproximada. Os orbitais excitados de mais baixa energia da molécula podem ser construídos, de forma aproximada, a partir do estado fundamental. Para isso considera-se uma função de estado aproximada construída a partir do determinante de Slater do estado fundamental.

A idéia básica é a substituição de um orbital ocupado (fundamental)  $\varphi_i$  por um orbital não ocupado (excitado)  $\varphi_a$  no determinante de Slater.

Considerando apenas a composição de Spin  $S=0$ , singleto, o estado excitado terá a seguinte forma:

$$^1\Phi_{ia} = \dots(\varphi_{i-1}\beta)^{2i-2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\varphi_i\alpha)^{2i-1}(\varphi_a\beta)^{2i} - (\varphi_i\beta)^{2i-1}(\varphi_a\alpha)^{2i} \right] \times (\varphi_{i+1}\alpha)^{2i+1} \dots \quad (3.18)$$

Os índices  $ia$  indica os orbitais envolvidos no processo de excitação.

Usando a expressão acima no funcional (3.12) obtemos a energia de excitação:

$$E(^1\Phi_{ia}) - E(^1\Phi_0) = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia} + 2K_{ia} \quad (3.19)$$

Onde  $\varepsilon_a$  e  $\varepsilon_i$  são os autovalores de um hamiltoniano no estado fundamental.

Em nosso trabalho, o pacote computacional *ALCHEMY* foi utilizado para gerar os estados excitados da molécula.

## 3.5 Potencial de Interação

Para se calcular a seção de choque devemos ter um potencial que descreva adequadamente a interação elétron-molécula. O potencial de interação aproximado pode ser decomposto em duas partes, o potencial estático e o potencial de troca. Na aproximação estático-troca leva-se em consideração somente às interações estáticas e de troca do elétron espalhado com a molécula, cuja densidade de carga da molécula permanece inalterada durante o processo de colisão, sem levar em conta os efeitos de polarização do alvo e correlações.

O método do potencial estático considera o alvo inerte com a aproximação do elétron, logo o elétron incidente presencia o campo médio produzido pela molécula sem alterar a configuração molecular.

O potencial estático gerado pela molécula é dado por:

$$V(r_{N+1}) = \langle \Psi(1,2,\dots,N) | H_{\text{int}} | \Psi(1,2,\dots,N) \rangle \quad (3.20)$$

Onde o hamiltoniano de interação é será dado por,

$$H_{\text{int}} = - \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} \quad (3.21)$$

Onde o primeiro termo de (3.21) corresponde a interação coulombiana elétron-núcleo e o segundo termo é a interação coulombiana elétron-elétron.

O potencial estático, após alguns cálculos tem a forma,

$$V(r_{N+1}) = V_{\text{nuclear}}(r_{N+1}) + V_{\text{elet.}}(r_{N+1}) \quad (3.22)$$

### 3.5 Potencial de Interação

---

A parte nuclear e eletrônica são dadas pelos seguintes termos,

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{nuclear}(r_{N+1}) = - \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} \end{array} \right. \quad (3.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{elet.}(r_{N+1}) = \sum_{a=1}^{N_B} N_A(a) \langle \phi(1,2,...,N) | \frac{1}{r_{N,N+1}} | \phi(1,2,...,N) \rangle \end{array} \right. \quad (3.24)$$

Onde  $N_B$  é o numero de camadas;  $N_A$  é o número de elétrons na camada  $a$  e  $\phi(1,2,...,N)$  são os orbitais moleculares espaciais.

O potencial de troca surge da antissimetização da função de onda devido a indistinguibilidade entre o elétron incidente com os elétrons da molécula e é dado por

$$V_{ex}(r_{N+1}) = - \sum_n \int d\vec{r}' \chi_n^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi(\vec{r}') \chi_n(\vec{r}) \quad (3.25)$$

Onde  $\phi(\vec{r})$  é a função do elétron incidente e o somatório é tomado sobre os  $n$  orbitais ligados.

O potencial de troca acima é chamado de potencial de troca “exato” ou efetivo e requer grande esforço computacional em sua obtenção.

### 3.6 Funções de Bases

Em nosso trabalho os orbitais moleculares serão obtidos em termos de uma base de funções atômicas do tipo funções Gaussianas cartesianas  $\alpha_i(\vec{r})$ ,

$$\alpha_i(\vec{r}) = \alpha_{lmn}^A(\vec{r}) = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \exp - \alpha |\vec{r} - \vec{A}|^2 \quad (3.26)$$



### 3.5 Funções de Bases

---

Onde  $(i = l\ m\ n)$  e  $N_{lmn}$  é uma constante de normalização.  $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$  é o vetor posição do centro da função gaussiana (que em geral coincide com um núcleo atômico).  $\alpha$  é um expoente positivo característico da função de base.  $l, m, n$  especificam o tipo de função:  $s, p, d, f$ .

# Capítulo 4

Neste capítulo apresentaremos a expressão para a matriz de espalhamento para o espalhamento inelástico na proposta do MOD completado com a primeira aproximação de Born. A matriz T será composta por três termos: um termo analítico e os outros dois expandidos em ondas parciais.

## 4 A Matriz de Espalhamento

### 4.1 Matriz de Transição no DWM completada com Born

O objeto de estudo no presente trabalho são moléculas poliatômicas de simetria arbitrária, particularmente as moléculas cujos momentos de dipolo são dominantes. Para isso, o potencial de interação elétron-molécula escolhido será usado um potencial semi-empírico do tipo dipolar.

As transições aqui estudadas são as chamadas “transições permitidas por dipolo”, transições do tipo singleto-singleto.

No entanto, como o potencial dipolar é de longo alcance, sua expansão em ondas parciais requer muitos termos da expansão, tornando assim, lenta a convergência da matriz de espalhamento.

Verifica-se que ao expandir o potencial em harmônicos esféricos que a região de fraco potencial ocorre quando  $r \rightarrow \infty$  ou de maneira equivalente quando  $l \rightarrow \infty$ .

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{lm_l} \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm_l}(\hat{r}') Y_{lm_l}^*(\hat{r}) \quad (4.1)$$

#### 4.1 Matriz de Transição no DWM Completada com Born

---

Podemos contornar esse problema se incluirmos uma relação de fechamento na expansão do potencial, onde as contribuições dos termos da expansão, acima do truncamento, serão somadas pela inclusão de um potencial analítico do tipo dipolar.

A inclusão desse termo será a contribuição da *primeira aproximação de Born* e completará a matriz de espalhamento que será dada na forma:

$$T = \int_{l=0}^{l=\infty} T^{Born} + \sum_{l=0}^{l=l_{m\acute{a}x}} T^{SVIM} - \sum_{l=0}^{l=l_{m\acute{a}x}} T^{BORN} \quad (4.2)$$

O primeiro termo do lado direito da equação se refere a contribuição do potencial analítico tipo dipolar. Podemos considerar esse termo como uma expansão completa em ondas parciais ( $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ) e para que não consideremos duas vezes as contribuições de  $l_0 \rightarrow l_{m\acute{a}x}$  no cálculo da matriz, dadas tanto pelo potencial de dipolo como também pelo potencial utilizado pelo SVIM, realizamos também a expansão do potencial dipolar em ondas parciais, representado pelo último termo em (4.2) com o objetivo de subtrair uma dessas contribuições.

De posse de uma expressão para a matriz  $T$  podemos agora proceder no cálculo da seção de choque de excitação eletrônica.

Substituindo a expressão (4.2) na equação (1.20) temos,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\hat{k}_i, \hat{k}_f) = \frac{\pi^2}{2} \int \left| T^{Born} + T^{SVIM} - T^{BORN} \right|^2 d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (4.3)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\hat{k}_i, \hat{k}_f) = \frac{\pi^2}{2} \int \left| T^{Born} + T^{DIF} \right|^2 d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (4.4)$$

#### 4.1 Matriz de Transição no DWM Completada com Born

---

$(\alpha, \beta, \gamma)$  são os ângulos de *Euler* com relação ao eixo principal de simetria da molécula.

Definimos uma matriz de transição diferença por:

$$T^{DIF} \equiv T^{SVIM} - T^{BORN} \quad (4.5)$$

Procedendo com o cálculo de (4.3) temos

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\hat{k}_i, \hat{k}_f) &= \frac{\pi^2}{2} \int |T^{Born}|^2 d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma + \frac{\pi^2}{2} \int |T^{DIF}|^2 d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma + \\ &\pi^2 \text{Re} \int (T^{Born})^* T^{DIF} d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \end{aligned} \quad (4.6)$$

O último termo de (4.5) chamaremos de termo de interferência  $I$ , que será dado por:

$$I = (T^{Born})^* \times T^{DIF} = (T^{Born})^* \times (T^{SVIM} - T^{BORN}) \quad (4.7)$$

#### 4.2 Cálculo do Termo Analítico da Matriz de Espalhamento na Primeira Aproximação de Born

A solução da Eq. (4.5) será iniciada pelo cálculo do seu primeiro termo, o termo analítico  $T^{Born}$ .

Da Equação 1.34 podemos escrever a expressão para a matriz  $T^{Born}$  como

$$T^{Born} = \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^- \left| U \right| \phi_{\vec{k}_i}^- \right\rangle \quad (4.8)$$

#### 4.1 Matriz de Transição no DWM Completada com Born

---

Relembrando que a função de onda do elétron incidente  $\phi_{\vec{k}_i}$  e a função de onda do elétron espalhado  $\phi_{\vec{k}_f}$ , na aproximação de Born são tomadas como uma função de onda plana.  $\vec{k}_i$  é o momento inicial do elétron incidente,  $\vec{k}_f$  é o momento final do elétron

espalhado. Essas funções são, respectivamente,  $\phi_{\vec{k}_i} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})$  e

$$\phi_{\vec{k}_f} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r})$$

O potencial de interação  $U(r)$  elétron incidente-molécula será do tipo dipolar,

$$U(r) = \frac{2p \cos \gamma}{r^2} \quad (4.9)$$

Onde  $\vec{p}$  é o vetor momento de dipolo da molécula

Iniciaremos nossos cálculos definindo a direção dos vetores pertinentes na colisão elétron-molécula: Sejam eles,

O vetor momento de dipolo  $\vec{p}$  é definido pelos ângulos  $\rightarrow (\beta, \alpha)$

O vetor posição  $\vec{r}$  na direção do detector é definido pelos ângulos  $\rightarrow (\theta, \varphi)$

O vetor de onda do elétron incidente  $\hat{k}_i$  está na direção do eixo ( $\hat{z}$ ), o eixo principal de simetria da molécula.

O vetor de onda do elétron espalhado  $\hat{k}_f$  é definido pela direção  $\rightarrow (\theta, \varphi)$

O ângulo  $\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\theta}{2}, \varphi\right)$  define a direção de  $\vec{q}$  (vetor momento transferido) com o eixo ( $\hat{z}$ ).

O ângulo  $\gamma$  será definido como o ângulo entre  $\vec{p}$  e  $\vec{r}$ .

O ângulo  $\delta$  será definido como o ângulo entre  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  (o momento transferido para a molécula na colisão) e  $\vec{r}$ .

## **4.2 Cálculo do Termo Analítico da Matriz de Espalhamento na Primeira Aproximação de Born**

De posse do potencial e das referidas funções de onda, reescreveremos a Eq. (4.7) na notação integral com as devidas substituições. No sistema de laboratório temos:

$$T^{Born} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \left( \frac{2p \cos \gamma}{r^2} \right) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4.10)$$

Utilizando das seguintes propriedades

$$a) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} i^{-l} (2l+1) j_l(qr) P_l(\cos \delta) \quad (4.11)$$

$$b) P_l(\cos \delta) = \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{(2l+1)} Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\theta}{2}, \varphi\right) \quad (4.12)$$

Uma vez que iremos considerar apenas a contribuição do potencial tipo dipolar, o momento angular utilizado na expansão de  $\cos \gamma$  será  $l=1$  com  $m=-1,0,1$ .

$$c) P_1(\cos \gamma) = \cos \gamma = \sum_{m=-1}^1 \frac{4\pi}{3} Y_{1m}(\beta\alpha) Y_{1m}^*(\theta, \varphi) \quad (4.13)$$

Substituindo as propriedades (a), (b) e (c) em (4.10) e tendo,

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{1m}^*(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{l,1} = 1 \quad (4.14)$$

Temos,

$$T^{Born} = \frac{-4ip}{3\pi} \int_0^\infty j_1(qr) dr \sum_{m=-1}^1 Y_{1m}(\beta\alpha) Y_{1m}^*\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\theta}{2}, \varphi\right) \quad (4.15)$$

Definimos um termo  $C_m(\theta, \varphi)$ , escrito logo abaixo, que será utilizado posteriormente em outros cálculos,

## **4.2 Cálculo do Termo Analítico da Matriz de Espalhamento na Primeira Aproximação de Born**

$$C_m(\theta, \varphi) \equiv -\frac{4ip}{3\pi} \int_0^\infty j_1(qr) dr Y_{1m}^*\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\theta}{2}, \varphi\right) \quad (4.16)$$

Podemos então reescrever a expressão (4.11), que será dada por

$$T^{Born} = \sum_{m=-1}^1 C_m(\theta, \varphi) Y_{1m}(\beta, \alpha) \quad (4.17)$$

Agora, de posse de (4.17), podemos encontrar a solução do primeiro termo da expressão (4.6),

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{Born} = \frac{\pi^2}{2} \int |T^{Born}|^2 d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (4.18)$$

Integrando sobre todas as orientações possíveis do alvo, encontramos uma expressão simples para a seção de choque integral inelástica na primeira aproximação de Born,

$$\sigma^{Born} = \frac{4p^2}{3q^2} \quad (4.19)$$

Na Eq. 4.19, o momento de dipolo  $p$  tem unidades atômicas e o momento transferido  $q$  tem unidade de  $(cm)^{-1}$ , logo, a seção de choque  $\sigma$  tem unidade de  $(cm)^2$ .

## **4.3 Cálculo do Termo de Interferência**

Para o cálculo do termo de interferência  $I$  dado pela Eq. 4.6 procederemos com a expansão da matriz de espalhamento em Harmônicos Esféricos.

Após substituírmos (4.13) na Eq. 4.6, temos

### 4.3 Cálculo do Termo de Interferência

$$I = \frac{2}{\pi} \sum_{m=-1}^1 C_m^*(\theta, \varphi) Y_{1m}^*(\beta, \alpha) \sum_{\substack{l_3 m_3 \\ l_4 m_4}} i^{l_3-l_4} (T^{SVIM} - T^{BORN}) \times \\ Y_{l_4 m_4}(\hat{k}_f) Y_{l_3 m_3}^*(\hat{k}_i) d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (4.16)$$

Os números quânticos  $(l_3, m_3)$  são para a função de onda do elétron incidente e  $(l_4, m_4)$  referem-se a função de onda do elétron espalhado.

Necessitamos levar a matriz expandida na equação acima para o sistema de laboratório. Para isso, usamos a seguinte propriedade dos Harmônicos Esféricos:

$$Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{m'} Y_{lm'}(\hat{r}') D_{mm'}^l(\alpha\beta\gamma) \quad (4.21)$$

Onde  $D_{mm'}^l$  é a matriz de rotação de Wigner [41].

Substituindo (4.21) em (4.20) e usando  $Y_{0m_3} = \left(\frac{2l_3+1}{4\pi}\right)^{1/2}$  temos

$$I = \sum_{\substack{l_3 m_3 l_4 \\ m_4 m_4'}} \left(\frac{2l_3+1}{4\pi}\right)^{1/2} (T^{MOD} - T^{BORN}) Y_{l_4 m_4'}(\theta, \varphi) i^{l_3-l_4} \left(\frac{2}{\pi}\right) \times \\ \left[ \sum_m C_m^*(\theta, \varphi) \int Y_{1m}^*(\alpha\beta) D_{0m_3}^{l_3}(\alpha\beta\gamma) D_{m_4 m_4'}^{l_4}(\alpha\beta\gamma) d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \right] \quad (4.22)$$

Para facilitar o cálculo da equação (4.22) definiremos de  $I_2$  o termo:

$$I_2 = \int Y_{1m}^*(\alpha\beta) D_{0m_3}^{l_3}(\alpha\beta\gamma) D_{m_4 m_4'}^{l_4}(\alpha\beta\gamma) d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (4.23)$$

Fazendo uso das propriedades [41]



### 4.3 Cálculo do Termo de Interferência

---

$$D_{0m_3}^*(\alpha\beta\gamma) = (-1)^{m_3} D_{0,-m_3}^{l_3}(\alpha\beta\gamma) \quad \text{e} \quad Y_{lm}^*(\beta\alpha) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} D_{m0}^l(\alpha\beta\gamma) \quad (4.24)$$

Podemos reescrever (4.23) como,

$$I_2 = (-1)^{m_3} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \int D_{m0}^l(\alpha\beta\gamma) D_{0,-m_3}^{l_3}(\alpha\beta\gamma) D_{m_4 m'_4}^{l_4}(\alpha\beta\gamma) d\Omega \quad (4.25)$$

A solução para a equação (4.25) será dada então por:

$$I_2 = (-1)^{m_3} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} (8\pi^2) \begin{pmatrix} 1 & l_3 & l_4 \\ m & 0 & m_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l_3 & l_4 \\ 0 & -m_3 & m'_4 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

Onde  $m = -m_4$        $m_3 = -m'_4$

Podemos assim reescrever a eq. (4.27)

$$I = \sum_{\substack{l_3 m_3 \\ l_4 m_4}} \left[ \frac{3(2l_3 + 1)}{(4\pi)^2} \right]^{1/2} \left(\frac{2}{\pi}\right) (8\pi^2) (T^{SVIM} - T^{BORN}) \begin{pmatrix} 1 & l_3 & l_4 \\ 0 & -m_3 & m_3 \end{pmatrix} (-1)^{m_3} \otimes \quad (4.28)$$

$$\sum_{m_4} C_{-m_4}^*(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 & l_3 & l_4 \\ -m_4 & 0 & m_4 \end{pmatrix} Y_{l_4 m_4}(\theta, \varphi) i^{l_3 - l_4}$$

Omitiremos alguns passos da resolução de (4.27). Cujas solução será,

### 4.3 Cálculo do Termo de Interferência

$$I = -\frac{2\sqrt{6}}{\pi^2 q^2} p \sum i^{l_3-l_4+1} (-1)^{m_3} (T^{SVIM} - T^{BORN}) [(2l_3+1)(2l_4+1)]^{1/2} \sqrt{\frac{4}{l_4(l_4+1)}} \times$$

$$k_f \sin \theta P_{l_4}^1(\cos \theta) \begin{pmatrix} 1 & l_3 & l_4 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \left[ \sqrt{2} (k_i - k_f \cos \theta) P_{l_4}^1(\cos \theta) \begin{pmatrix} 1 & l_3 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} 1 & l_3 & l_4 \\ 0 & -m_3 & m_3 \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

A Eq. 4.29 será dividida em duas partes pelo uso das seguintes propriedades:

$$l_3 = l_4 + 1 \quad \text{e} \quad l_3 = l_4 - 1 \quad (4.30)$$

Assim, para  $l_3 = l_4 + 1$ , temos

$$I^+ = \frac{p}{\pi^2 q^2} 2\sqrt{6} \sum_{l_4 m_4} \left[ \frac{l_3^2 - m_4^2}{(2l_3+1)(2l_4+1)} \right]^{1/2} \left[ \frac{\sqrt{2}}{l_4(l_4+1)} k_f \sin \theta P_{l_4}^1(\cos \theta) + (k_i - k_f) \cos \theta P_{l_4}^0(\cos \theta) \right] (T^{SVIM} - T^{BORN}) \quad (4.31)$$

e para  $l_3 = l_4 - 1$ , temos

$$I^- = \frac{p}{\pi^2 q^2} 2\sqrt{6} \sum_{l_4 m_4} \frac{[l_4^2 - m_4^2]^{1/2}}{\sqrt{(2l_4+1)(2l_3+1)}} \times$$

$$\left[ \frac{\sqrt{2}}{l_4} k_f \sin \theta P_{l_4}^1(\cos \theta) + (k_f \cos \theta - k_i) P_{l_4}^0(\cos \theta) \right] (T^{SVIM} - T^{BORN}) \quad (4.32)$$

Tomando apenas a parte real,

$$I = 2 \operatorname{Re}(I^+) + 2 \operatorname{Re}(I^-) \quad (4.33)$$

#### 4.4 Cálculo da Matriz de Born Expandida em Ondas Parciais

Finalmente pela substituição de (4.33) na Eq. (4.32) temos a solução para o termo de Interferência,

$$I = \frac{2p}{\pi^2 q^2} 2\sqrt{6} \sum_{m_4 l_4} \frac{1}{\sqrt{(2l_4 + 1)(2l_3 + 1)}} \left\{ \begin{aligned} & \sqrt{(l_3^2 - m_4^2)} \left[ \sqrt{\frac{2}{l_4(l_4 + 1)}} k_f \sin \theta P_{l_4}^1(\cos \theta) + (k_i - k_f) \cos \theta P_{l_4}^0(\cos \theta) \right] \times \\ & (T^{SVIM} - T^{BORN}) + \left[ \sqrt{\frac{2}{(l_4)^2}} k_f \sin \theta P_{l_4}^1(\cos \theta) + (k_f \cos \theta - k_i) P_{l_4}^0(\cos \theta) \right] \times \\ & (T^{SVIM} - T^{BORN}) \end{aligned} \right\} \quad (4.34)$$

#### 4.4 Cálculo da Matriz de Born Expandida em Ondas Parciais

O cálculo da matriz  $T^{BORN}$  no termo de interferência  $I$  (4.6) será dado por:

$$T_{\substack{l_3 l_4 \\ m_3 m_4}}^{BORN} = \int \phi_{k_f}^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \phi_{k_i}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.35)$$

Onde:

$$\phi_{k_f}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l_4=0}^{\infty} i^{l_4} j(k_f r) (2l_4 + 1) P_{l_4}(\cos \beta) \quad (4.36)$$

é a função de onda do elétron espalhado e

$$\phi_{k_i}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l_3=0}^{\infty} i^{l_3} j(k_i r) (2l_3 + 1) P_{l_3}(\cos \alpha) \quad (4.37)$$

é a função de onda do elétron incidente.  $j(kr)$  é a função esférica de Bessel.

#### 4.4 Cálculo da Matriz de Born Expandida em Ondas Parciais

O potencial de interação dado pela Eq. (4.8):  $U(r) = \frac{2p \cos \gamma}{r^2}$  também será expandido em ondas parciais.

Usando das soluções para os polinômios de Legendre para  $P_{l_4}(\cos \beta)$  e  $P_{l_3}(\cos \alpha)$ , respectivamente,

$$P_{l_4}(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{(2l_4 + 1)} \sum_{m_4} Y_{l_4 m_4}^*(\hat{k}_i) Y_{l_4 m_4}(\hat{r}) \quad (4.38)$$

$$P_{l_3}(\cos \beta) = \frac{4\pi}{(2l_3 + 1)} \sum_{m_3} Y_{l_3 m_3}(\hat{k}_f) Y_{l_3 m_3}(\hat{r}) \quad (4.39)$$

Com:

$$P_1(\cos \gamma) = \cos \gamma = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\hat{r}) \quad (4.40)$$

Após a substituição das expressões acima na Eq. (4.30) temos,

$$T^{BORN} = \frac{2p(4\pi)^2}{(2\pi)^3} \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \sum_{\substack{l_3 l_4 \\ m_3 m_4}} i^{l_3 - l_4} \left[ \int_0^\infty j_{l_3}(k_f r) j_{l_4}(k_i r) dr \right] \times \\ \int Y_{l_4 m_4}(\hat{r}) Y_{l_3 m_3}^*(\hat{r}) \cos \theta_4(\hat{r}) d\Omega \int Y_{l_4 m_4}^*(\hat{k}_i) Y_{l_3 m_3}(\hat{k}_f) Y_{l_3 m_3}^*(\hat{r}) Y_{l_4 m_4}(\hat{r}) Y_{10}(\hat{r}) d\Omega \quad (4.41)$$

Na expressão acima definiremos a integral  $I_{l_3, l_4}$  por:

$$I_{l_3, l_4} = \int_0^\infty j_{l_3}(k_f r) j_{l_4}(k_i r) dr \quad (4.42)$$

Para o caso elástico onde  $|k_i| = |k_f|$

$$\rightarrow I_{l_4[l_3=l_4+1]} = \frac{1}{2k_i(l_4 + 1)} \quad (4.43)$$

#### 4.4 Cálculo da Matriz de Born Expandida em Ondas Parciais

$$\rightarrow I_{l_4[l_3=l_4-1]} = \frac{1}{2k_i l_4} \quad (4.44)$$

Para o caso inelástico  $|k_i| \neq |k_f|$

$$\rightarrow I_{l_4[l_3=l_4+1]} = \frac{\sqrt{\pi} \left(\frac{k_i}{k_f}\right)^{-l}}{2k_i \left(\frac{k_f}{k_i}\right)^2} \frac{\Gamma(l+1)}{\Gamma\left(l+\frac{3}{2}\right)^2} F_1\left(-\frac{1}{2}, l+1, l+\frac{3}{2}; \frac{k_f^2}{k_i^2}\right) \quad (4.45)$$

Neste caso a função hipergeométrica  ${}_2F_1$  é um número real dado pela série de potências  $\sum_{n=0}^{+\infty} A_n \left(\frac{k_f^2}{k_i^2}\right)^n$

Onde:

$$A_n = \frac{-\Gamma(-1/2+n) \Gamma(l+n) \Gamma(l+1/2)}{2\sqrt{\pi} \Gamma(1+n) \Gamma(l+n+1/2) \Gamma(l)} \quad (4.46)$$

$$\rightarrow I_{l_4[l_3=l_4-1]} = \frac{\sqrt{\pi} \left(\frac{k_i}{k_f}\right)^l}{2k_i \left(\frac{k_f}{k_i}\right)^2} \frac{\Gamma(l_4)}{\Gamma(l_4+1/2)^2} F_1\left(-\frac{1}{2}, l_4; l_4+\frac{1}{2}; \frac{k_i^2}{k_f^2}\right) \quad (4.47)$$

Neste caso, a função hipergeométrica é um número complexo dado pelas integrais definidas.

$$\frac{\Gamma(l_4+1/2)}{\Gamma(1/2)\Gamma(l_4)} \left\{ \int_0^{1/z} u^{l_4-1} \sqrt{\frac{1-zu}{1-u}} du + i \int_{1/z}^1 u^{l_4-1} \sqrt{\frac{zu-1}{1-u}} du \right\} \quad (4.48)$$

onde

#### 4.4 Cálculo da Matriz de Born Expandida em Ondas Parciais

$$z = \frac{k_i^2}{k_f^2}$$

Fazendo  $m_3 = m_4$  em (4.48) e após alguns cálculos, temos a expressão final para o elemento da matriz de espalhamento  $T^{BORN}$ ,

Para  $l_3 = l_4 + 1$

$$T_{l_3 l_4}^+ = \frac{4p}{\pi} \left[ \frac{(l_4 + 1)}{(2l_3 + 1)(2l_4 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{1 - \frac{m_4^2}{(l_4 + 1)^2}} I_{l_3 l_4} \quad (4.49)$$

Para  $l_3 = l_4 - 1$

$$T_{l_3 l_4}^- = \frac{4p}{\pi} \left[ \frac{l_4^2}{(2l_3 + 1)(2l_4 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{1 - \frac{m_4^2}{l_4^2}} I_{l_3 l_4} \quad (4.50)$$

#### 4.5 Cálculo da Matriz Onda Distorcida

Para a solução do segundo termo de (4.2), a matriz de espalhamento  $T^{SVIM}$ , iremos considerar a eq. (2.12). As respectivas funções de onda para os estados inicial  $\varphi_i$  e final do alvo  $\varphi_f$ , e para o elétron incidente  $\chi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  e espalhado  $\chi_{\vec{k}_f}^{(-)}$  são dadas a seguir por:

$$\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{l_1 h_1} \frac{1}{r_1} R_{l_1 h_1}^{p_1 \mu}(r_1) X_{l_1 h_1}^{p_1 \mu}(\hat{r}_1) \quad (4.51)$$

$$\varphi_f(\vec{r}_1) = \sum_{l_2 h_2} \frac{1}{r_1} R_{l_2 h_2}^{p_2 \mu}(r_1) X_{l_2 h_2}^{p_2 \mu}(\hat{r}_1) \quad (4.52)$$

$$\chi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_2) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} i^{l_3} \sum_{p_3 l_3 h_3} \chi_{k_i l_3 h_3}^{p_3}(\vec{r}_2) X_{l_3 h_3}^{* p_3}(\hat{k}_i) \quad (4.53)$$

## 4.5 Cálculo da Matriz Onda Distorcida

---

onde:

$$\chi_{k_i, l_3 h_3}^{p_3}(\vec{r}_2) = \frac{1}{r_2} \sum_{l'_3 m'_3} R_{k_i, l_3 h_3 l'_3 h'_3}^{p_3}(r_2) X_{l'_3 h'_3}^{p_3}(\hat{r}_2) \quad (4.54)$$

e:

$$\chi_{k_f}^{(-)}(\vec{r}_2) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} i^{l_4} \sum_{p_4 l'_4 h'_4} \chi_{k_f, l_4 h_4}^{p_4}(\vec{r}_2) X_{l'_4 h'_4}^{*p_4}(\hat{k}_f) \quad (4.55)$$

com:

$$\chi_{k_f, l_4 h_4}^{p_4}(\vec{r}_2) = \frac{1}{r_2} \sum_{l'_4 h'_4} R_{k_f, l_4 h_4 l'_4 h'_4}^{p_4}(r_2) X_{l'_4 h'_4}^{p_4}(\hat{r}_2) \quad (4.56)$$

Onde  $X_{lh}^{\mu}$  são os harmônicos generalizados para moléculas com algum tipo de simetria.

Nesta seção seguiremos o formalismo adotado por Fliflet e McKoy [35] para escrevermos a amplitude de espalhamento  $f_{\vec{k}_i}$ .

Usando as matrizes de rotação para levar  $f_{\vec{k}_i}$  do sistema do corpo para o sistema de laboratório:

$$Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{m'} Y_{lm'}(\hat{r}') D_{mm'}^l(\alpha \beta \gamma) \quad (4.57)$$

onde  $R' \rightarrow \alpha \beta \gamma$

teremos:

$$f_{\vec{k}_i} = - \sum_{\substack{p_3 l_3 h_3 h'_3 \\ p_4 l_4 h_4 h'_4}} T_{l_3 h_3 l_4 h_4}^{p_3 p_4} i^{l_3 - l_4} b_{l_4 m_4 h_4}^{p_4} b_{l_3 m_3 h_3}^{*p_3} Y_{l_4 m'_4}(\hat{r}') D_{m_4 m'_4}^{l_4}(\hat{R}') Y_{l_3 m'_3}^*(\hat{k}_i') D_{m_3 m'_3}^{l_3}(\hat{R}') \quad (4.58)$$

#### 4.5 Cálculo da Matriz Onda Distorcida

Para o sistema de laboratório assumimos  $\hat{k}'_i = 0$  na direção do eixo  $\hat{z}$  e, para o sistema do corpo  $\hat{k}'_i \neq 0$ .

$$Y_{l_3 m'_3}^*(0) = \left( \frac{2l_3 + 1}{4\pi} \right)^{1/2} \delta_{m'_3 0} \Rightarrow m'_3 = 0 \quad (4.59)$$

Logo

$$f_{k_i} = - \sum_{\substack{p_3 l_3 m_3 h_3 \\ p_4 l_4 m_4 h_4}} T_{l_3 h_3 l_4 h_4}^{p_3 p_4} i^{l_3 - l_4} b^{p_4} b^{p_3*} (2l_3 + 1)^{1/2} Y_{l_4 m'_4}(\hat{r}') D_{m_4 m'_4}^{l_4} D_{0 m_3}^{l_3*}(\hat{R}') \quad (4.55)$$

ou ainda:

$$f_{\bar{k}_i} = \sum_{\substack{p_3 p_4 l_3 l_4 \\ h_3 h_4 m'_4}} a_{l_3 h_3 l_4 h_4} Y_{l_4 m'_4}(\hat{r}') D_{m_4 m'_4}^{l_4}(\hat{R}') D_{0 m_3}^{l_3*}(\hat{R}') \quad (4.56)$$

onde

$$a_{l_3 h_3 l_4 h_4} = -\frac{\pi}{2} [4\pi(2l_3 + 1)]^{1/2} i^{l_3 - l_4} T_{l_3 h_3 l_4 h_4} b^{p_4} b^{*p_3} \quad (4.57)$$

Podemos mudar de base fazendo:  $j_t = l_3 - l_4$  onde  $j_t$  é o momento angular transferido na colisão, utilizamos a amplitude de espalhamento escrita na nova base. A projeção de  $j_t$  ao longo do eixo  $\hat{z}$  no sistema de laboratório é dada por  $m_t$  e no sistema da molécula é dada por  $m'_t$ . A amplitude de espalhamento nessa nova base será dada por:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t} = \frac{2j_t + 1}{8\pi} \int d\hat{R}' D_{m_t m'_t}^{j_t*}(\hat{R}') f_{\bar{k}_i} \quad (4.58)$$

Substituindo as eqs. (4.56) e (4.57) em (4.58) temos:



$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{r}') = - \sum_{\substack{p_3 p_4 l_3 h_4 \\ l_4 h_4 m_3 m_4}} (2l_3 + 1)^{1/2} i^{l_3 - l_4} (-1)^{-m_3} T_{l_3 l_4 h_3 h_4}^{p_3 p_4} b^{p_4} b^{*p_3} \langle l_3 l_4 0 m_t | j_t m_t \rangle \langle l_3 l_4 - m_3 m_4 | j_t m'_t \rangle Y_{l_4}^{m_t}(\hat{r}') \quad (4.59)$$

Os valores dos coeficientes  $b$  na eq. acima para moléculas pertencentes ao grupo  $C_{2v}$  podem ser encontrados no trabalho de Burke e col. [42].

A matriz  $T_{l_3 l_4 h_3 h_4}^{p_3 p_4}$  na expressão acima é dada por:

$$T_{l_3 l_4 h_3 h_4}^{p_3 p_4} = \frac{2}{\pi} \sum_{\substack{l_1 l_2 l'_3 l'_4 \\ h'_4 h_2 \lambda m_\lambda \\ m_1 m_2 m'_3 \\ m_4}} \frac{[(2l+1)(2l+1)(2l+1)(2l+1)]^{1/2}}{(2\lambda^2 + 1)} \times b_{l_1 h_1}^{p_1*} b_{l_2 h_2}^{p_2} b_{l_3 h_3}^{p_3*} b_{l_4 h_4}^{p_4} \times \\ \left[ \langle l_1 l_2 - m_1 m_2 | \lambda m_\lambda \rangle \langle l'_3 l'_4 - m'_3 m'_4 | \lambda - m_\lambda \rangle \times (-1)^{-m_1 - m'_3 - m_\lambda} \times A(r_1, r_2) - \right. \\ \left. \langle l_2 l'_3 00 | \lambda 0 \rangle \langle l_1 l'_4 00 | \lambda 0 \rangle \langle l_2 l'_3 - m_2 m'_3 | \lambda - m_\lambda \rangle \langle l_1 l'_4 m_1 - m'_4 | \lambda - m_\lambda \rangle \times \right. \\ \left. (-1)^{-m_2 - m'_4 - m_\lambda} \times B(r_1, r_2) \right] \quad (4.60)$$

Onde:

$$A(r_1, r_2) = \int R_{l_1 h_1}^*(r_1) R_{l_2 h_2}(r_1) \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} g_{l_3 h_3 l'_3 h'_3}^{p_3*}(r_2) g_{l_4 h_4 l'_4 h'_4}^{p_4}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (4.61)$$

e

$$B(r_1, r_2) = \int R_{l_1 h_1}^*(r_1) g_{l_3 h_3 l'_3 h'_3}^{p_3*}(r_1) \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} R_{l_2 h_2}(r_2) g_{l_4 h_4 l'_4 h'_4}^{p_4}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (4.62)$$

#### 4.5 Cálculo da Matriz Onda Distorcida

---

De posse da amplitude de espalhamento, podemos escrever a seção de choque diferencial na base  $j_t$  [35],

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = SM_f \frac{k_f}{k_i} \sum \frac{1}{(2j_t + 1)} \left| B_{m_i m'_i}^{j_t}(f \leftarrow i, k_i, k_f, r) \right|^2 \quad (4.63)$$

S é o fator de Spin da molécula,  $M_f$  é a degenerescência da projeção do momento angular total do estado final e  $k_f/k_i$  é a razão entre o momento do elétron espalhado e incidente.

# Capítulo 5

## 5 Resultados

### 5.1 Revisão Bibliográfica - Molécula de $\text{CH}_4$

O espalhamento de elétrons por moléculas de  $\text{CH}_4$  (metano) é de significativo interesse em áreas tecnológicas e de estudos atmosféricos. Essa molécula é um importante constituinte das atmosferas dos planetas Júpiter, Saturno e da própria Terra [3], como também da atmosfera do satélite Titan [43,44]. Determinar a seção de choque entre os vários estados dessa molécula nos possibilita conhecermos mais sobre a origem dessas atmosferas. O metano é um dos principais gases causadores do efeito estufa na Terra [3,45] e um importante constituinte de detectores de radiação, câmaras de deriva e *switches* de descarga difusa [3]. O metano é também chamado de biogás, pois pode ser produzido pela digestão anaeróbica de matéria orgânica, como lixo e esgoto, através de microorganismos chamados *archaea*.

Ao longo dos últimos anos, a molécula de  $\text{CH}_4$  tem sido objeto de vários estudos do espalhamento de elétrons. No entanto, até onde sabemos, grande parte desses trabalhos, limitam-se ao estudo do espalhamento eletrônico elástico. Como pode ser verificado nos trabalhos de Jorge Lino (2009) [46], para o regime de baixa energia do elétron incidente (9eV-30eV), e de Lino e col. (2008), para uma faixa intermediária de energia (10-300eV) [47]. Também como exemplo, tem-se o estudo comparativo experimental-teórico realizado por Park e col. (2007) [48] o trabalho de Lyu e col. (2003), para uma faixa de energia de 10-5000eV [49] e o de Nishimura e col. (1994) para a excitação vibracional para energias do elétron incidente de 10-50eV [50].

Para o espalhamento inelástico de elétrons pelo metano podemos citar o trabalho realizado por Nishimura e col. (2002), mais precisamente, para a excitação vibracional [3]. Até o momento, trabalhos referentes a excitação eletrônica dessa molécula são escassos. Podemos citar como exemplos, apenas dois trabalhos disponíveis na literatura. Trata-se da

## 5.1 Revisão Bibliográfica-Molécula $CH_4$

excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  entre estados singleto-singleto e tripleto-tripletto, respectivamente, no regime de baixa energia do elétron incidente, realizado por Winstead e col. (1993) [24] e de dados experimentais do trabalho de Vůsković e Trajmar (1983) [51] para a mesmas transições.

## 5.2 Propriedades Moleculares da Molécula de $CH_4$

A molécula de  $CH_4$  tem a simetria dos grupos cúbicos, em particular do grupo tetraédrico regular (simetria  $T_d$ ). Através de operações de simetria podemos reduzir a simetria  $T_d$  da molécula para a simetria a simetria  $C_{2v}$  não planar.

A estrutura do estado fundamental da molécula de metano escrita na simetria  $T_d$  é dada por  $1a_1^2 2a_1^2 1t_2^6$ . A Tabela 1 apresenta a correlação entre os orbitais desses dois grupos pontuais. Reduzida ao grupo  $C_{2v}$  não planar o orbital  $T_2$  da molécula de metano será escrito pela soma dos orbitais  $a_1 + b_1 + b_2$  da simetria  $C_{2v}$ . Vide tabela 5.1 abaixo. Dessa forma, o estado fundamental escrito nessa nova simetria passa a ser dado por:  $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_1^2 1b_2^2$  [51].

$T_d$	$D_{2d}$	$C_{3v}$	$S_4$	$D_2$	$C_{2v}$	$C_3$	$C_2$	$C_s$
$T_2$	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B + E$	$B_1 + B_2$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A + E$	$A + 2B$	$2A' + A''$

Tab. 5.1. Correlação entre o grupo pontual  $T_d$  (apenas para o orbital  $T_2$ ) e outros grupos pontuais de moléculas [52,53].

A tabela 5.2 abaixo mostra os elementos de simetria para moléculas pertencentes ao grupo pontual  $T_d$ .

## 5.2 Propriedades Moleculares da Molécula $CH_4$

$T_d$ ( $\bar{4}3m$ )	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$ $(xy, xz, yz)$

Tab. 5.2 Caracteres do grupo pontual  $T_d$  [54].

Na tabela 5.3 constam as transições estudadas, a energia de excitação e as coordenadas da geometria de equilíbrio do metano.

Estados eletrônicos	Transições			Energia de excitação (u.a)	
				(1t <sub>2</sub> → 3sa <sub>1</sub> )	
				Programa ALCHEMY	Ref. [24]
1b <sub>1</sub> → 3sa <sub>1</sub>	a <sub>1</sub> → a <sub>1</sub> a <sub>2</sub> → a <sub>2</sub> b <sub>1</sub> → b <sub>1</sub> b <sub>2</sub> → b <sub>2</sub>			11, 178999	10,4 – 11,21
1b <sub>2</sub> → 3sa <sub>1</sub>	a <sub>1</sub> → b <sub>2</sub> a <sub>2</sub> → b <sub>1</sub> b <sub>1</sub> → a <sub>2</sub> b <sub>2</sub> → a <sub>1</sub>			11, 178999	
3a <sub>1</sub> → 3sa <sub>1</sub>	a <sub>1</sub> → b <sub>1</sub> a <sub>2</sub> → b <sub>2</sub> b <sub>1</sub> → a <sub>1</sub> b <sub>2</sub> → a <sub>2</sub>			11, 237621	
Átomo	Geometria de equilíbrio (cm)			Energia do estado fundamental (u.a)	
	x	y	z	GAMESS (T <sub>d</sub> )	-40,211848
C	0	0	0	Ref. [55] (a)	-40,44
H	1,6740158	0	1,1838079	Ref. [55] (b)	-39,80
H	1,6740158	0	-1,1838079	Ref. [55] (c)	-40,52

**Fig. 5.3:** Dados da excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  do metano. Para os valores da energia do estado fundamental do metano retirados da Ref. [55]: (a) Método LCAO-MO (b) aproximação em centro único (c) valor experimental.

## 5.2 Propriedades Moleculares da Molécula $CH_4$

O conjunto de bases das funções gaussianas utilizada para compor os orbitais moleculares da molécula  $CH_4$  constam na tabela 5.4, logo abaixo:

CARBONO		HIDROGÊNIO	
Expoente	Coefficiente [5s]	Expoente	Coefficiente [5s]
4232,6100	0,0062280	33.64440	1,0000000
634,8820	0,0476760	5.057960	1,0000000
146,0970	0,2314390	1.146800	1,0000000
42,4974	<u>0,7891080</u>	0.321144	1,0000000
14,1892	0,7917510	0.101309	1,0000000
1,9666	<u>0,3218700</u>		
5,1477	<u>1,0000000</u>		
0,4962	<u>1,0000000</u>		
0,1533	1,0000000		
Expoente	Coefficiente [3p]		
18,1557	0,0391960		
3,98640	0,2441439		
1,14290	<u>0,8167747</u>		
0,35940	<u>1,0000000</u>		
0,11460	1,0000000		

**Tabela. 5.4:** Bases originais de Dunning [57] para o átomo de carbono e bases originais de Dunning [58] para o átomo de Hidrogênio.

Em nosso trabalho, calculamos as DCS's, para a excitação eletrônica ( $1t_2 \rightarrow 3sa_1$ ) ( $1^1T_2$ ) do metano, para as energias do elétron incidente que vão de 11,5eV até 40 eV. Para alguns destes valores, 12.5 eV, 15 eV, 20 eV e 30 eV, foi feita uma comparação com os dados teóricos apresentados na literatura. Tais dados foram calculados por Winstead e col. [24]. Este mesmo trabalho faz uma comparação de seus resultados teóricos com dois dados experimentais, obtidos e publicados por Vůsković e col. [51]. Trata-se de DCS's somadas

## 5.2 Propriedades Moleculares da Molécula $CH_4$

triplete+singleto, para as energias de 20 eV e 30 eV. Procedemos da mesma forma e comparamos os nossos resultados somados também. O mesmo procedimento foi utilizado para as ICS's, para a transição singleto-singleto para uma faixa de energia de 12,5 eV até 50 eV, e a ICS somada triplete+singleto para essa mesma faixa de energia. Nossos dados são comparados com os resultados teóricos e os dados experimentais citados em [24].

## 5.3 Resultados e Discussões

As DCS's para a transição singleto-singleto estão nas Fig. 1 até 5. Os nossos cálculos foram realizados no nível de dois canais e os resultados teóricos da referência citada, para dois, três e sete canais, respectivamente (Fig. 1 até Fig. 4). Na Fig. 5 constam apenas nossos resultados.

Nas Fig. 7 e 8, comparamos, respectivamente, nossos cálculos no nível de dois canais para as DCS's somadas transição triplete+singleto, para energias de impacto do elétron incidente de 20 eV e 30 eV, com os resultados teóricos para sete canais [24] e com os respectivos dados experimentais para as mesmas energias [51]. Os valores desse último conjunto de dados possuem um erro estimado de  $\pm 35\%$ .

Mais abaixo, a Fig. 9 apresenta nossos dados para a ICS para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) no nível de dois canais, comparados com os resultados teóricos calculados para sete canais de Winstead e col. [24] corrigidos com a aproximação de Born completa.

Em seguida na Fig. 10 constam seis conjuntos de dados para a ICS somada para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) ( $1^3T_2$ ). Nossos resultados, no nível de dois canais, os dados para sete canais da referência citada acima, os dados experimentais para 20 eV e 30 eV do trabalho de Vůsković e col. [51], e os dados experimentais de Nakano e col. [52] para a molécula de  $CH_2$ . Também mostramos os nossos dados para a excitação entre estados singleto-singleto, e entre estados triplete-triplete. Os dados experimentais para a ICS somada da Ref. [51] possuem um erro estimado de 40%.

Para uma dada energia de impacto do elétron incidente espera-se que a contribuição das transições entre estados singletos seja mais significativa com a diminuição do ângulo de espalhamento. Esse é o comportamento esperado nas curvas de DCS's para esse tipo de transição. De forma similar, a relevância dessas transições deve elevar-se com o

aumento da energia de impacto do elétron incidente, comportamento esperado para as curvas de ICS's.

Em nosso trabalho utilizamos  $l=17$  nas expansões e os resultados teóricos de Winstead e col. [24] foram obtidos com  $l=5$ . Na Fig.1 a energia de impacto do elétron incidente é de 12,5 eV, valor bastante próximo da energia de excitação do estado  $1t^6$  (~11,24 eV). Para essa colisão é grande a perda de energia do elétron incidente para a molécula e espera-se que a contribuição de transições entre estados singleto-singleto sejam menos significativas. Pois quando o tempo de interação entre o elétron incidente e a molécula aumenta, e isso ocorre quanto mais lento é o elétron incidente, o potencial de troca torna-se mais relevante na colisão eletrônica. Portanto, nas energias de impacto próximas ao limiar de excitação as transições entre estados tripleto-tripletto devem ser predominantes na dinâmica colisional.

Portanto, os métodos utilizados no estudo do espalhamento eletrônico capazes de considerar o maior número de todos esses efeitos, correlação, polarização e absorção devem fornecer uma melhor resposta ao conjunto de dados experimentais e uma melhor descrição da física do espalhamento. No entanto, na Fig. 1, nossos resultados concordam tanto qualitativamente quanto quantitativamente com os resultados teóricos para dois canais obtidos pelo método multicanal. Para baixo ângulo de espalhamento, nossos dados tendem a um máximo refletindo a relevância das transições singleto-singleto, e para altos ângulos de espalhamentos (a partir de 120 graus) a não convergência da seção de choque para um mínimo provavelmente se deva pela contribuição das transições tripleto que passam a ter maior importância com o aumento do ângulo de espalhamento.

Na Fig. 2 nossos dados para a DCS para a energia de impacto de 15 eV se afastam dos demais resultados teóricos, ou seja, sua magnitude é menor, devido ao fato de que nesta energia, conforme pode ser verificado no gráfico da ICS, os dados teóricos apresentados na literatura evidenciam um ponto de máximo, enquanto que em nossos cálculos este ponto de máximo está deslocado e aparece exclusivamente devido aos efeitos de troca. No entanto o comportamento da curva para essa energia de impacto tende a acompanhar o mesmo padrão que as curvas para as energias de impacto a partir de 11,5 eV. Como pode ser verificado na Fig. 3 para 20 eV, Fig. 4 para 30 eV, Fig. 5 para 11,5 eV, 18 eV, respectivamente, e na Fig. 6 para 25 eV e 40 eV, respectivamente. Pelo bom ajuste de nossos resultados aos dados



experimentais para 20 eV e 30 eV, acredita-se que o comportamento dessa curva (para 15 eV) deva ser realmente igual ao observado.

Nas Fig. 3 e 4, os nossos dados se ajustam bem aos resultados teóricos da Ref. [24]. Na energia de impacto de 20 eV (Fig. 3) para baixo ângulo de espalhamento a curva dos nossos resultados tem a tendência de convergir para um máximo de valor, comportamento típico desse tipo de transição a para essa região de ângulo de espalhamento.

Para a energia de 30 eV (Fig.4) nossos resultados se aproximam da curva dos resultados teóricos para sete canais corrigido com Born, tanto na sua forma como na magnitude dos resultados. A correção com Born torna-se mais relevante na medida em que a energia do elétron incidente aumenta. O bom ajuste entre os nossos resultados a dois canais com os resultados completados com Born a sete canais pode nos indicar que ambos devem descrever bem aos dados experimentais para essa energia de incidência.

Nas Fig. 7 e 8, para energias de impacto de 20 eV e 30 eV, respectivamente, nossos resultados ajustam-se bem, e melhor, aos dados experimentais do que o resultado teórico para sete canais. Talvez uma das razões para este fato esteja relacionada à boa descrição, da base quase completa, dos estados fundamentais e excitados de nosso alvo. Na Fig. 7 os dados experimentais foram medidos apenas para uma faixa de valores do ângulo de espalhamento que vai de 21° até 129° e na Fig. 8 para uma faixa de 8° até 129°. Para essas regiões do ângulo de espalhamento, nossos resultados descrevem muito bem os dados experimentais, tanto qualitativamente quanto quantitativamente.

Na Fig. 7, para a região do ângulo de espalhamento a partir de 110 graus, nossos resultados se afastam dos dados experimentais. Isso se deve provavelmente ao número de  $l$ 's utilizados na expansão. Devido a capacidade de processamento de nossos computadores, a inclusão de mais ondas parciais faz com que o tempo de processamento aumente exponencialmente, o que inviabilizaria tais cálculos. A melhora na concordância da curva, ara os ângulos maiores, aos dados experimentais, deve ser alcançado pelo aumento do número de  $l$ 's na expansão.

Na Fig. 9 os nossos resultados para a ICS se afastam dos resultados teóricos de Winstead e col. [24]. A curva dos nossos resultados, como esperado, segue a tendência geral para as excitações singleto-singleto, enquanto que os dados de Winstead e col. mostram um máximo não evidenciado por nossos cálculos. Como exemplo, podemos citar os trabalhos de Michelin e col. [9] para a excitação eletrônica de camada interna C(1s) das moléculas de

OCS, CO<sub>2</sub> CO e CS<sub>2</sub>, o trabalho de Lee e col. [12] para a excitação eletrônica da molécula de H<sub>2</sub>O e Kroin e col. [17] para a excitação eletrônica de camada interna da molécula de CO.

Na Fig. 10 apresentamos os resultados para a ICS's somando as contribuições das transições  $\text{singlete} \rightarrow \text{singlete}$  e  $\text{singlete} \rightarrow \text{triplete}$ , onde esta última contribuição foi gentilmente cedida por um outro membro do grupo. Podemos notar que os únicos dados experimentais para as ICS's totais para o alvo aqui estudado, são dois pontos relatados no trabalho de Winstead e col. [24]. O outro conjunto de dados apresentado é devido ao espalhamento de elétrons por moléculas de CH<sub>2</sub> e divergem dos únicos dois pontos relatados. Nosso conjunto de dados segue a tendência dos únicos dois pontos experimentais deste alvo, para a ICS, e a forma de nossa curva é similar a curva teórica de Winstead e col. [24], diferindo apenas na posição do ponto de máximo. Isto pode ser perfeitamente explicado pois os métodos teóricos são diferentes e o tratamento do alvo, numa aproximação Hartree-Fock, introduz um erro de até 10% nos valores das energias do estado fundamental. Mesmo a aproximação IVO (Orbitais Virtuais Melhorados) pode gerar deslocamentos na energia de excitação, o que pode também introduzir algum erro no deslocamento destas curvas. Apesar disto, nota-se a boa concordância tanto com os dados teóricos quanto com os dados experimentais, o que demonstra aplicabilidade do método.

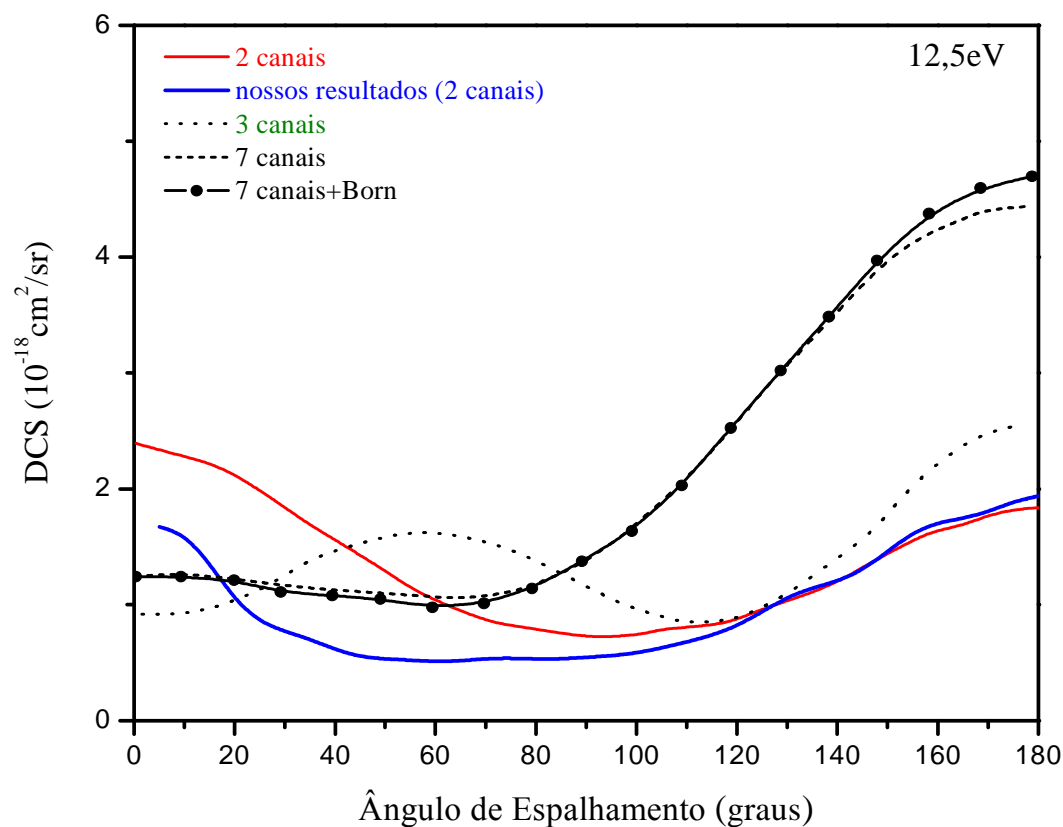


Fig. 1. DCS para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) do metano para energia de impacto do elétron incidente de 12,5 eV. — , nossos resultados para dois canais; Demais curvas: Resultados teóricos [24]: — , para dois canais; ..... , três canais; - - - - , sete canais; —●— , sete canais incluindo a correção de Born.

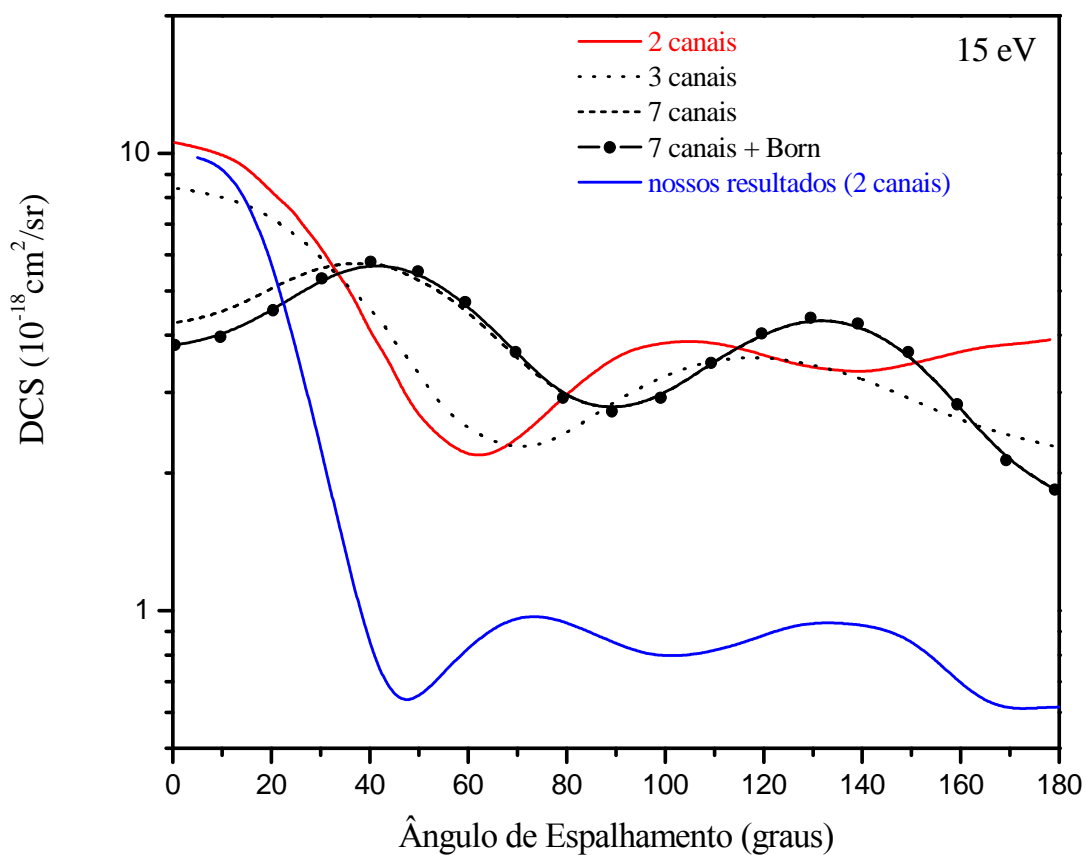


Fig. 2. DCS para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1\ ^1T_2$ ) do metano para energia de impacto do elétron incidente de 15 eV. —, nossos resultados para dois canais; Demais curvas: Resultados teóricos [24]: —, para dois canais; ..... , três canais; - - - - , sete canais; —●— , sete canais incluindo a correção de Born.

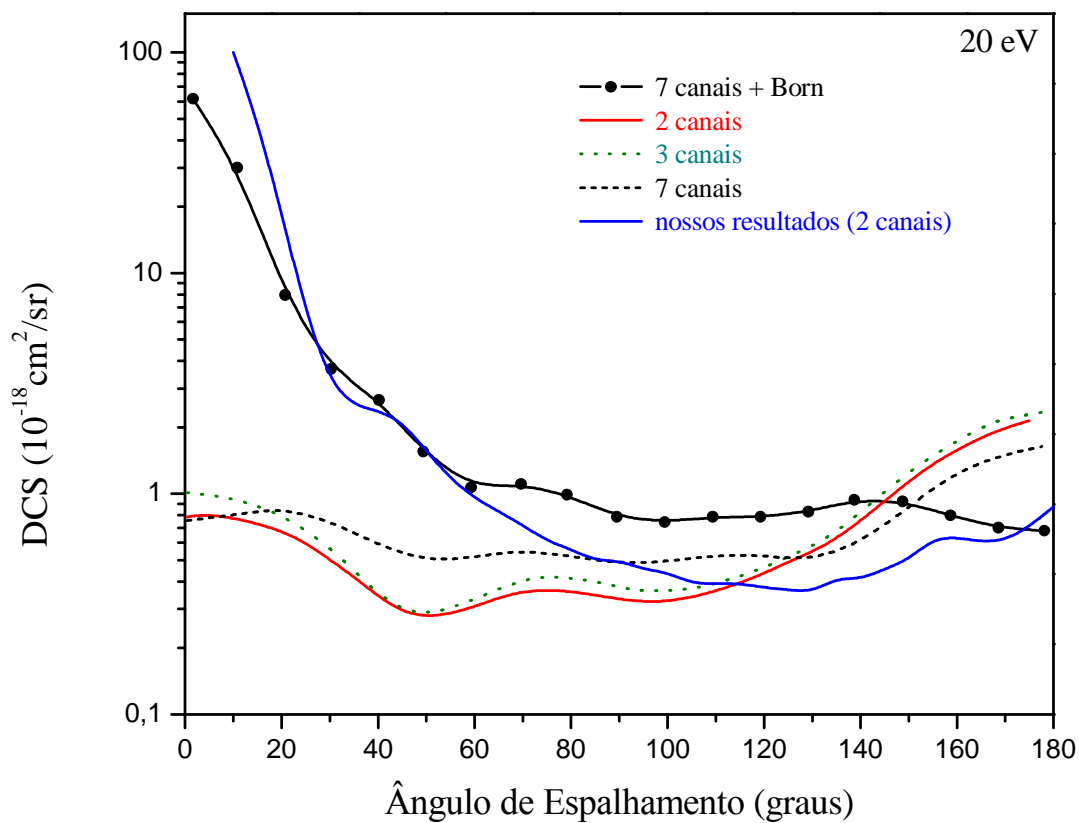


Fig. 3. DCS para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) do metano para energia de impacto do elétron incidente de 20 eV. —, nossos resultados para dois canais; Demais curvas: Resultados teóricos [24]: —, para dois canais; ..... , três canais; - - - - , sete canais; —●—, sete canais incluindo a correção de Born.

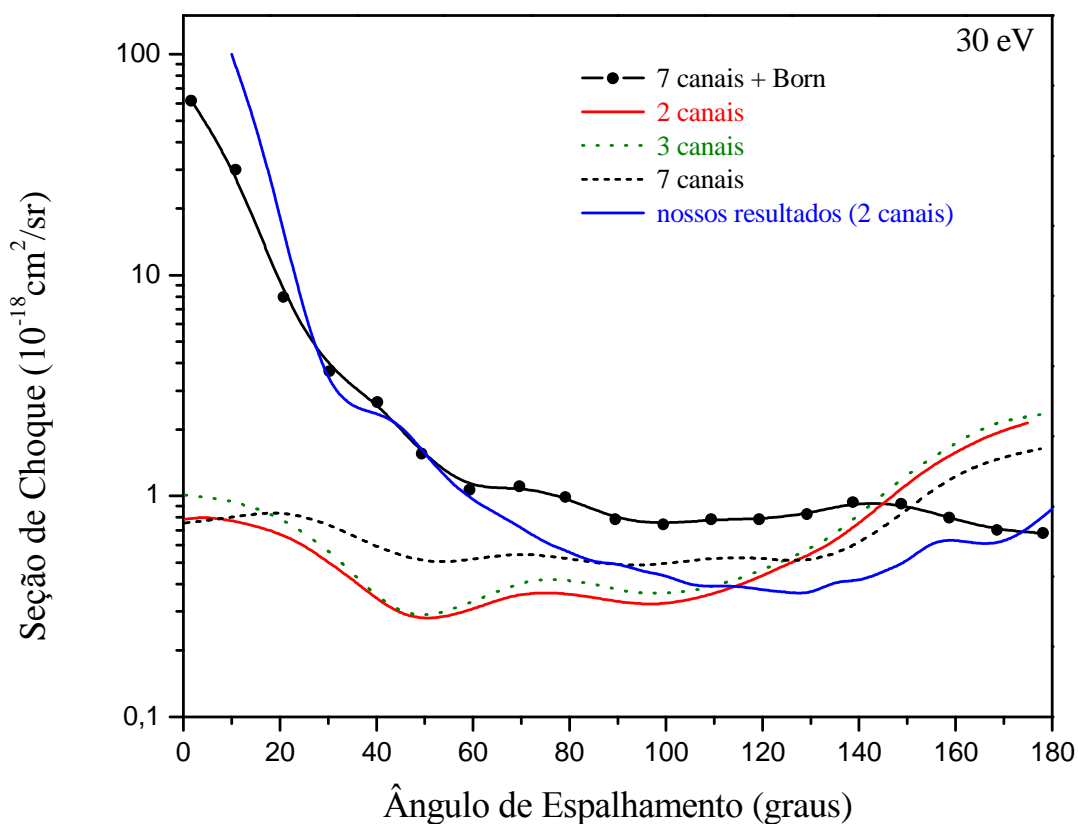


Fig. 4. DCS para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1\ ^1T_2$ ) do metano para energia de impacto do elétron incidente de 30 eV. —, nossos resultados para dois canais; Demais curvas: Resultados teóricos [24]: —, para dois canais; ..... , três canais; - - - - , sete canais ; —●— , sete canais incluindo a correção de Born.

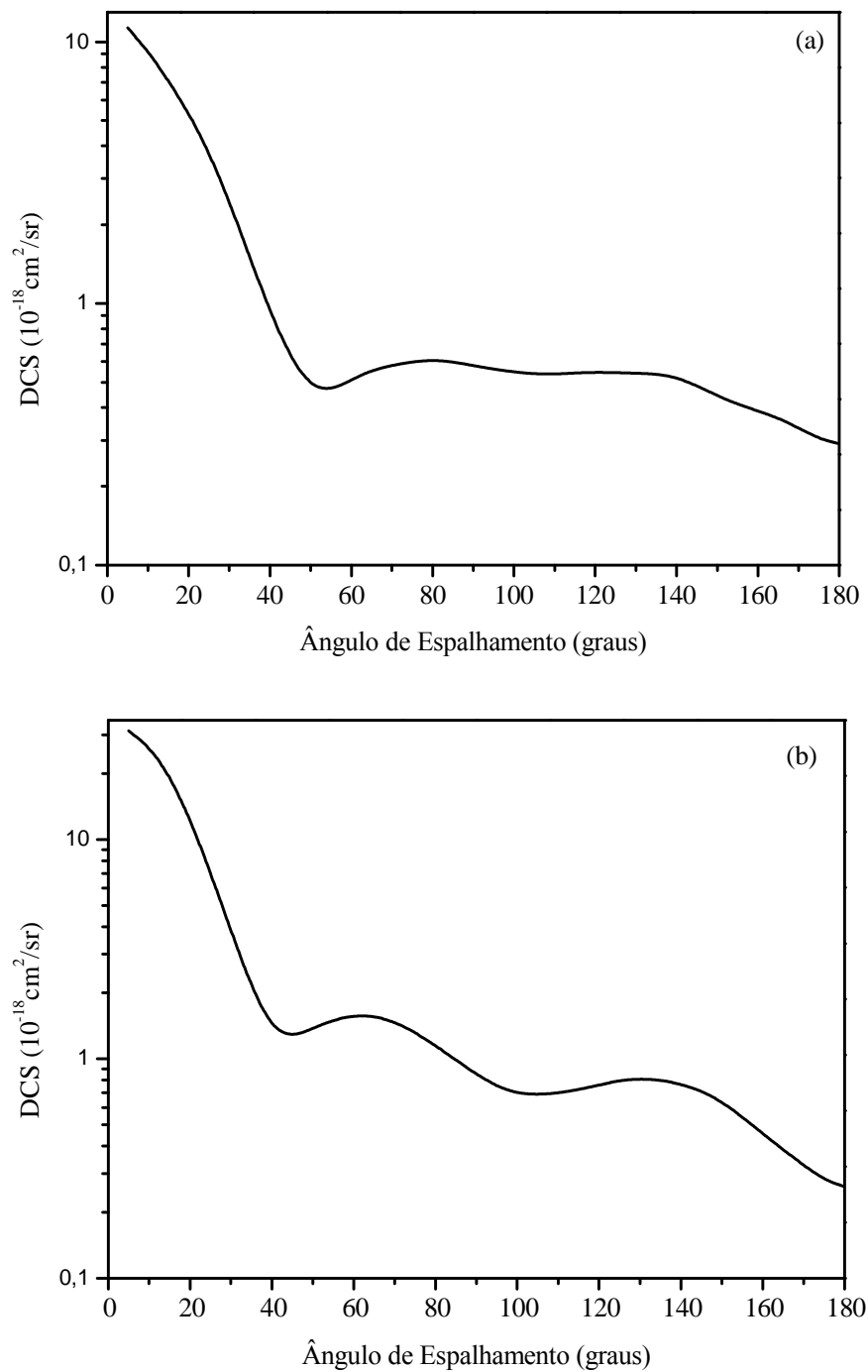


Fig. 5. DCS's para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) do metano para energia de impacto do elétron incidente de (a) 11,5 eV, (b) 18 eV. — , nossos resultados para dois canais.

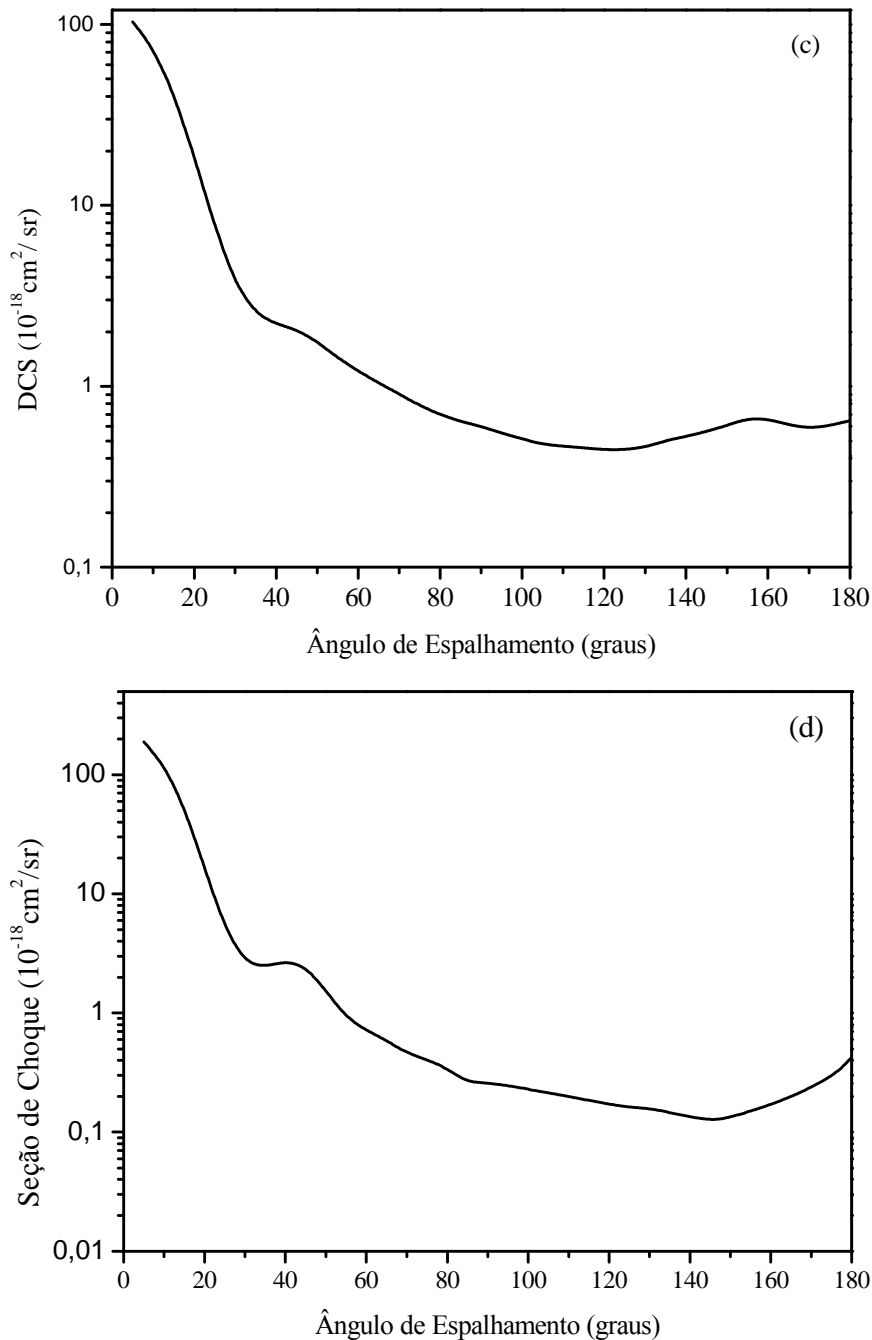


Fig. 6. DCS's para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) do metano para energia de impacto do elétron incidente de (c) 25 eV e (d) 40 eV. —, nossos resultados para dois canais.



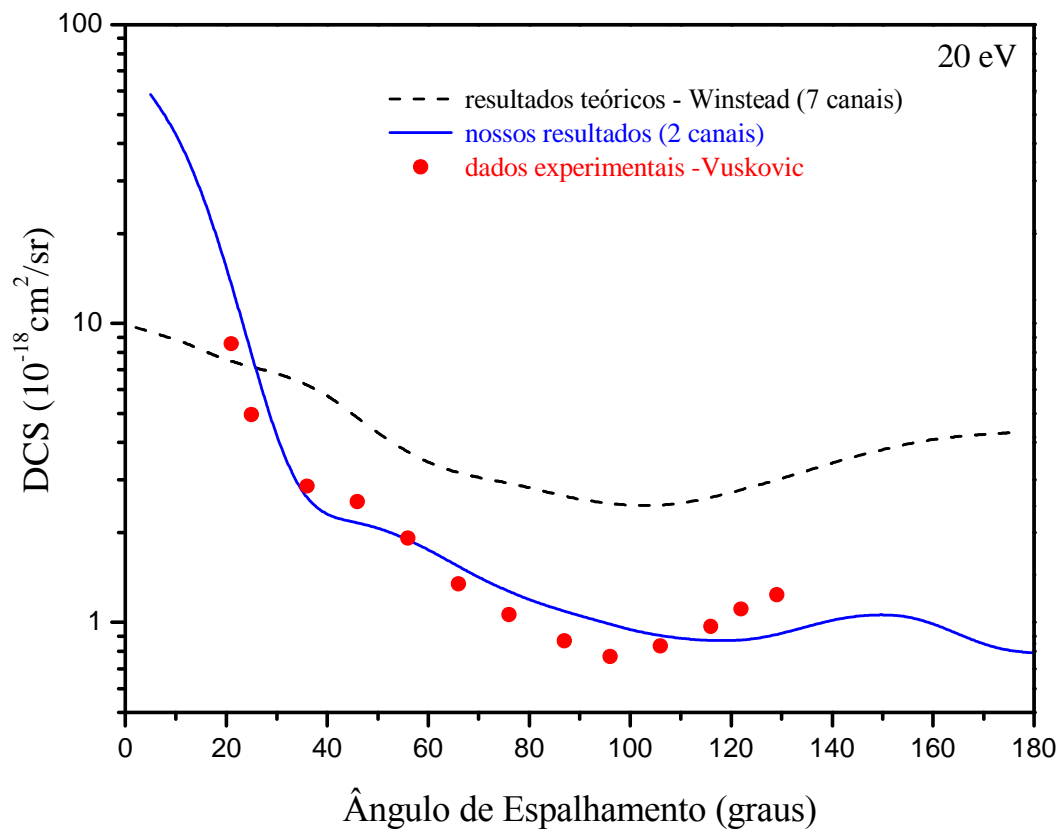


Fig. 7. DCS somada tripleto+singleto para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) do metano para 20 eV. ---, resultados teóricos para sete canais [24]; •, dados experimentais [51]; —, nossos resultados para dois canais.

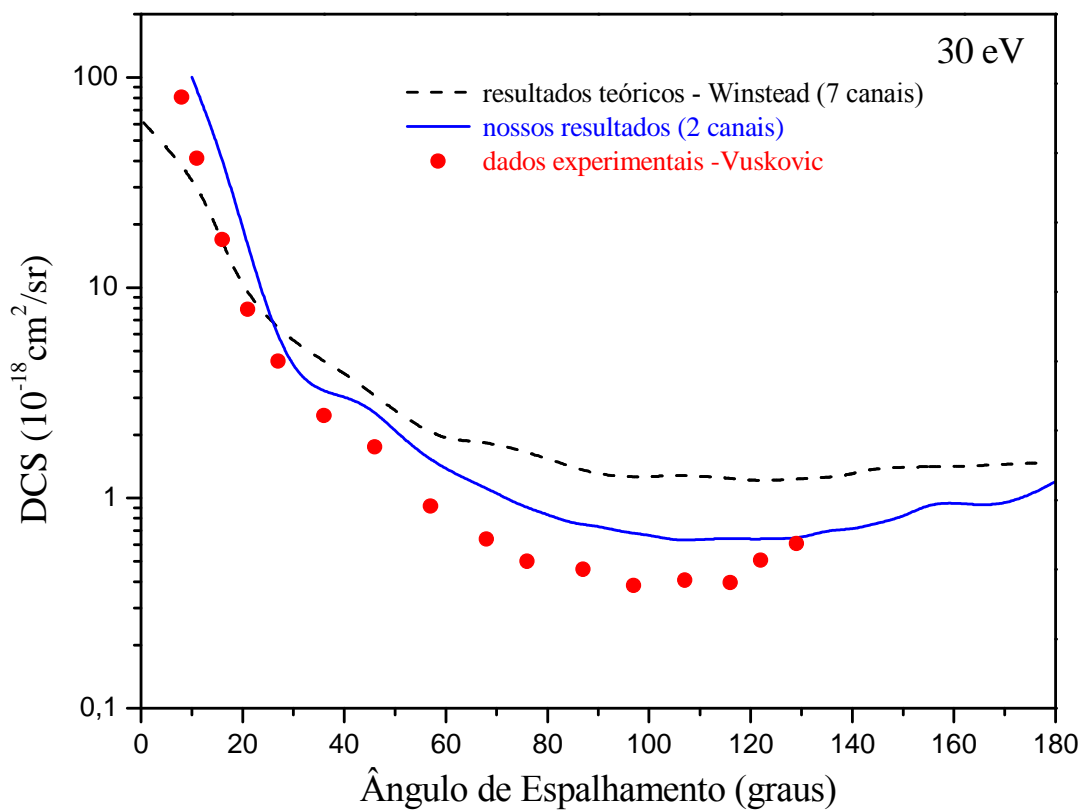


Fig. 8. DCS somada tripleto+singleto para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) do metano para 30 eV. ---, resultados teóricos para sete canais [24]; •, dados experimentais [51]; —, nossos resultados para dois canais.

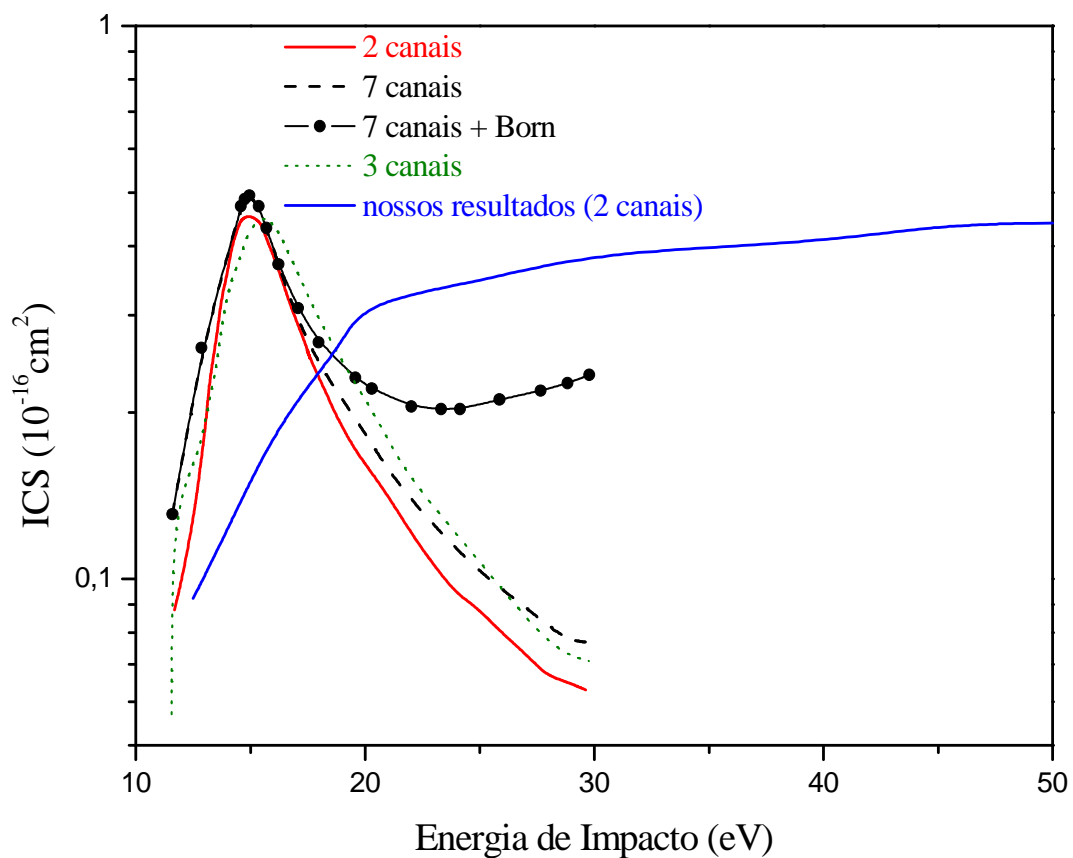


Fig. 9. ICS para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) do metano. —, nossos resultados para dois canais. Demais curvas: resultados teóricos [24]: —, dois canais; ..... , três canais; - - - - , sete canais; —●— , sete canais incluindo a correção de Born.

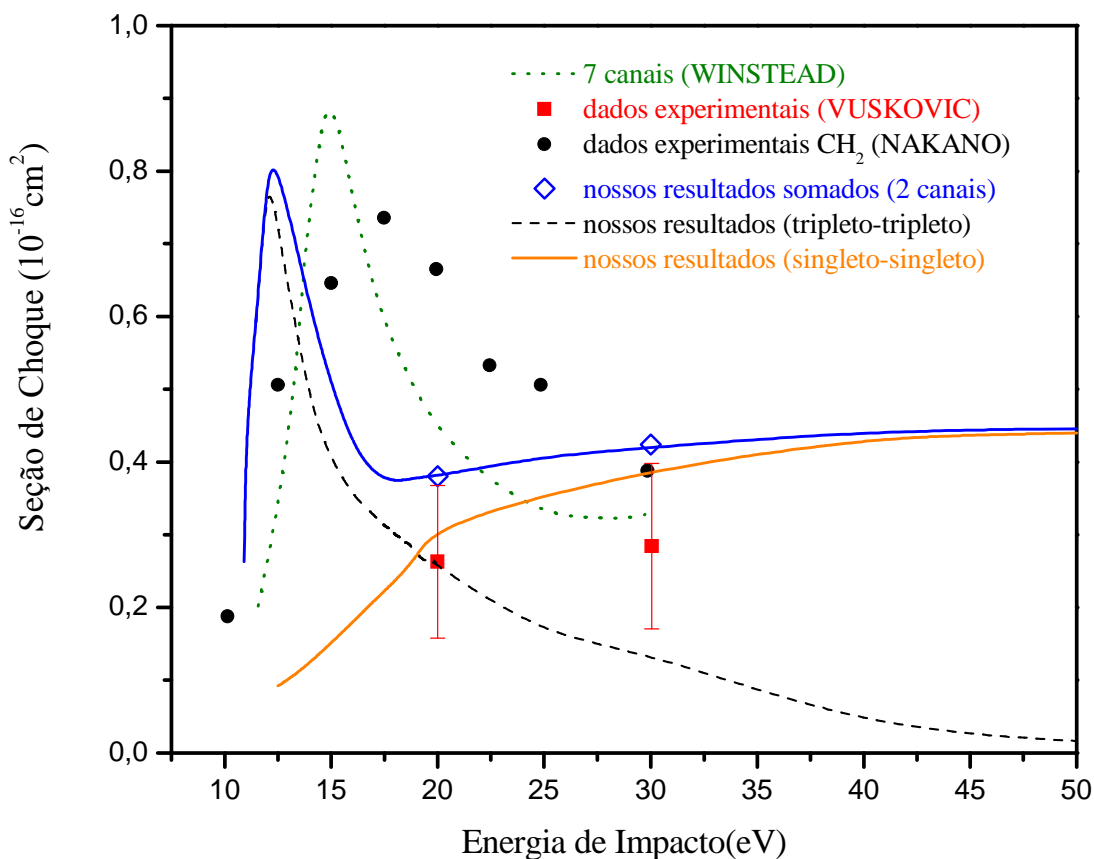


Fig. 10. ICS somada para a excitação eletrônica  $1t_2 \rightarrow 3sa_1$  ( $1^1T_2$ ) ( $1^3T_2$ ) do metano. .... , resultados para sete canais [24]; - - - - , nossos resultados para a excitação triplete-triplete; ■ , dados experimentais (barras de erro de 40%) [51] ; — , nossos resultados para a excitação singleto-singlete; ◇ , nossos resultados somados no nível de dois canais; ● , dados experimentais para o  $\text{CH}_2$  [52].

# Capítulo 6

## 6 Conclusões

Nosso trabalho apresentou resultados significativos para as seções de choque diferenciais e integrais para a excitação eletrônica da molécula de metano. Mesmo diante da escassez de resultados teóricos e dados experimentais na literatura para uma comparação mais completa, nosso método no nível de dois canais fracamente acoplados produziu bons resultados comparado com os resultados teóricos alcançados por métodos multicanais e com os dados experimentais disponíveis. Vale ressaltar o bom ajuste de nossos resultados para as DCS's somadas (Fig. 6 e 7) aos dados experimentais. Nossos resultados para as DCS's para energia de impacto mais elevada, Fig. 5 (d) 40 eV, foram afetados pela impossibilidade computacional de inclusão de mais  $l$ 's na expansão.

Todas as curvas dos nossos resultados apresentaram a forma esperada para esse tipo de excitação, como pode ser verificada na literatura corrente.

O método das ondas distorcidas, apesar de ser um método simples, se comparado à outros métodos mais complexos, como os métodos multicanais, é capaz de descrever corretamente o comportamento das DCS's e das ICS's numa faixa de energias que vai desde o limiar de excitação até poucas dezenas de eV acima deste limiar. Mesmo não levando em conta diretamente contribuições devido a correlação, efeitos de relaxação do alvo ou efeitos de excitações instantâneas, o DWM carrega estas informações no bojo da função de onda distorcida tanto para o elétron incidente, quanto para o elétron espalhado, pois estas são obtidas num nível *ab-initio* dentro da descrição estático-troca e no modelo de potencial de polarização. Tais funções de espalhamento podem ser geradas por qualquer método computacional existente, como o SVIM, MCF ou mesmo o SMC, o que carrega todas as informações na própria função de onda, que vai sendo distorcida pelo alvo a medida que o elétron se aproxima ou se afasta.

Na medida em que aumenta a complexidade representada pelo alvo, ou seja, alvos com muitos elétrons, alvos com baixa ou quase nenhuma simetria, mais e mais ondas parciais

são requeridas para atingir a convergência da matriz de espalhamento  $T$ , o que pode afetar os resultados devido a baixa performance de nossos computadores. Uma saída para isto é a inclusão de altos  $l$ 's ou altos momentos angulares via primeira aproximação de Born. Para incluir estes  $l$ 's maiores, quando o alvo possui simetrias diferentes da linear, uma primeira tentativa feita foi a de levar em conta apenas o termo dipolar dominante no potencial usado na expansão de Born, quando o dipolo está presente. Quando o alvo é apolar e possui baixa simetria, a única saída é utilizar o Born completo, mas surgem alguns problemas na implementação numérica, pois nestes casos o número quântico ideal nestas expansões nem sempre é o próprio  $l$  ou  $m$ , estes índices dependerão do tipo de simetria estudada.

Neste trabalho incluímos o Born dipolar, e como uma primeira tentativa, utilizamos um alvo totalmente apolar, com dipolo zero, isto garantiu que nossa implementação computacional caminha no sentido correto, pois os presentes resultados estão dentro do esperado, quando comparados a outros dados teóricos ou experimentais. Estes bons resultados podem ser visualizados nas curvas representado tanto as DCS's quanto as ICS's no capítulo 5, onde a concordância principalmente com os únicos dados experimentais disponíveis para as DCS's é excelente.

Como perspectiva futura, fica a aplicação deste formalismo para a obtenção das DCS's e das ICS's no espalhamento de elétrons por alvos que possuam um dipolo acentuado e a implementação do formalismo que leve em conta o Born completo para a inclusão de  $l$ 's maiores, isto já está sendo estudado.

## Referências

- [1] GUPTA, M. e BALUJA, K. L. “Low energy elastic and inelastic scattering of electrons from SO<sub>2</sub> using R-matrix method” *Phys. Rev. A* **73**, 042702 (2006).
- [2] PINDZOLA, M. S.; ROBICHEAUX, F.; LUDLOW, J. A.; COLGAN, J. e GRIFFIN, D. C. “Electron-impact excitation and ionization of H<sub>2</sub> using a configuration-average distorted-wave method”, *Phys. Rev. A* **72**, 012716 (2005).
- [3] NISHIMURA, T. e GIANTURCO, F. A “Vibrational excitation of CH<sub>4</sub> by electron impact: a close-coupling treatment” *J. Phys B* **35**, 2873 (2002).
- [4] VARELLA, M. T. N. “O método multicanal de Schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons I: Aspectos Formais” *Revista Physicae* **1**, 45 (2000).
- [5] ITIKAWA, Y. “Cross Sections for electron collisions with nitrogen molecules,” *J. Phys and Chem. Ref. Dat.* **35**, 31 (2006).
- [6] HITCHCOCK, A. P.; JOHNSTON, T. T.; TURCI, C. C.; BARBATTI, M.; ROCHA, B. e BIELSCHOWSKY, C. E. “Generalized oscillator strengths for C 1s excitation of acetylene and ethylene” *J. of Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **123**, 303 (2002).
- [7] KRETINI, I. Y.; KRISILOV, A. V. e ZON, B. A. “Born-Hartree-Bethe approximation in the theory of inelastic electron-molecule scattering” *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **41**, 215206 (2008).
- [8] PESSOA, O. A. “Cálculo das seções de choque de excitação eletrônica de camadas internas para as moléculas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e HCN”. *Dissertação (Mestrado em Física - Universidade Federal de Santa Catarina.* (2001).

- [9] MICHELIN, S. E.; KROIN, T.; FALCK, A. S.; y CASTRO, E. A.; PESSOA, O.; OLIVEIRA, H. L. e LEE, M. -T. “Comparative study of core-excitation processes of C(1s) in CO, CO<sub>2</sub>, OCS and CS<sub>2</sub> molecules by electron impact” *J. Phys. B* **36**, 1525 (2003).
- [10] ALMEIDA, D. P.; DAWBER, G.; MICHELIN, S. E. e KING, G. C. “Core excitation and autoionising transitions from <sup>1,3</sup>Π<sub>u</sub> states of N<sub>2</sub>, by near threshold electron impact” *Chem. Phys.* **269**, 159 (2001) .
- [11] ITIKAWA, Y. “Vibrational excitation of polyatomics molecules by electron collisions” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, R1 (2004).
- [12] LEE, M. -T.; MICHELIN, S. E.; KROIN, T.; MACHADO, L. E. e BRESCANSIN, L. M. “Eletronic excitation of H<sub>2</sub>O by electron impact”, *J. Phys. B* **28**, 1859 (1995).
- [13] MICHELIN, S. E.; LEE, M. T.; KROIN, T. e MACHADO, L. E. “Electronic excitation cross sections of H<sub>2</sub>S by electron impact” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 2001 (1997).
- [14] WINSTEAD, C.; SUN, Q. e MCKOY, V. “Electron impact excitation of [1.1.1] propellane” *J. Chem. Phys.* **97**, 9483 (1992).
- [15] BRANSDEN, B. H. e McDOWELL, M. R. C. *Phys. Rep.* **46**, 249 (1978).
- [16] KROIN, T.; MICHELIN, S. E.; MAZON, K. T.; ALMEIDA, D. P. e LEE, M. -T. “A distorted-wave study for core-excitation processes in CO<sub>2</sub> by electron impact” *J. of Mol. Struct. (Theochem)* **464**, 49 (1999).
- [17] KROIN, T.; MICHELIN, S. E. e LEE, M. -T. “A distorted-wave study for core excitation processes in CO by electron impact” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 1829 (2001).
- [18] LUCCHESI, R. R.; RASEEV, G. e MCKOY, V. “Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen” *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).
- [19] LUCCHESI, R. R.; WATSON, D. K. e MCKOY, V. “Iterative approach to the Schwinger variational principle for electron-molecule collisions” *Phys. Rev. A* **22**, 421 (1980).



## Referências

- [20] MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; LIMA, M. A. P; BRAUNSTEIN, M.; e MCKOY, V. "Cross-sections and photoelectron asymmetry parameters for photoionization for  $H_2O$ " *J. Chem. Phys.* **92**, 2362 (1990).
- [21] MICHELIN, S. E.; ARRETCHE F.; MAZON, K. T.; PIACENTINI, J.J; MARIN, A.; OLIVEIRA, H. L.; TRAVESSINI, D.; LEE, M. T.; IGA, I. e FUJIMOTO, M. M. "Study of inner-shell excitation processes from N (1s) orbitals in  $N_2O$  molecules by electron impact" *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **40**, 4333 (2006).
- [22] MICHELIN, S. E.; ARRETCHE F.; MAZON, K. T.; SCOPEL, M. A; OLIVEIRA, H. L.; TRAVESSINI, D.; LEE, M. T.; IGA, I. e FUJIMOTO, M. M. "Study of inner-shell excitation processes from N (1s) orbitals in  $N_2O$  molecules by electron impact" *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **40**, 4333 (2009).
- [23] MICHELIN, S. E.; ARRETCHE, F.; MAZON, K.T.; Lee M.-T. ; TENFEN, W.; OLIVEIRA, H. L.; FALCK, A. S.; SCOPEL, M. A.; SILVA, L. S. S.; FUJIMOTO, M. M. e IGA, I. "Comparative study of electron-impact C(1s) core-excitation processes in  $C_2$  and  $C_2N_2$  molecules." *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* **171**, 30 (2009).
- [24] WINSTEAD, C.; SUN, Q.; MCKOY, V.; LINO, J. L. S. e LIMA, M. A. P. "Electronic excitation of  $CH_4$  by low-energy electron impact" *J. Chem. Phys.* **98**, 2132 (1993).
- [25] JOACHAIN, C. J. "Quantum Collision Theory" *North-Holland Physics Publishing*, Amsterdam (1975).
- [26] ROCCO, M. L. M.; de SOUZA, G. G. B.; LOPES, M. C. A. e LUCAS, C. A.; "Excitação eletrônica das moléculas de metacrilato de metila e estireno da região do ultravioleta de vácuo" *Química Nova* **21**, 1(1998).
- [27] HITCHCOCK, A. P. "Inner shell excitation spectroscopy of molecules using inelastic electron scattering" *J. of Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **112**, 9 (2000).
- [28] LASSETTRE, E. N. e SKERBELE, A. *Meth. Exp. Phys.* **3**, 868 (1974).
- [29] INOKUTI, M. "Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules-Bethe theory revisited" *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).

- [30] FLIFLET, A. W.; MCKOY, V. e RESCIGNO, T. N. “Cross sections of the for excitation  $b^3\Pi_g, c^3\Pi_u$  and  $E^3\Pi_g^+$  states of  $N_2$  by low energy electron impact in the distorted-wave approximation. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **12**, 3281 (1979).
- [31] CLARCK, R. E. H. e ABDALLAH, J “Electron impact excitation cross sections for beryllium and boron” *Physica Scripta*. **T62**, 7 (1986).
- [32] SHELTON, W. N.; BALUJA, K. L. e WATSON, C. E “Elastic exchange scattering of electrons on the hydrogen atom in the distorted wave approximation” *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **71** (1971).
- [33] LEE, M. T.; KROIN, T.; FUJIMOTO, M. M.; IGA, I. e MICHELIN, S. E. “Second-order distorted-wave study for low-and intermediate-energy elastic electron scattering by the hydrogen molecule” *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **30**, L221 (1997).
- [34] LEE, M. T.; BRESCANSIN, L. M e LIMA, M. A. P. “Validity of the distorted-wave approximation (DWA) for inelastic e- $H_2$  scattering” *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **23**, 3859 (1990).
- [35] FIFLET, ARNE. W. & MCKOY, V. “Distorted-wave-approximation cross sections for excitation of the  $b^3 \sum_u^+$  and  $B^1 \sum_u^+$  states of  $H_2$  by low-energy-electron- impact.” *Phys. Rev. A* **21**, 1863 (1980).
- [36] RESIGNO, T. N.; MCCURDY, C. W. e MCKOY, V. “A relationship between the many-body theory of inelastic scattering and the distorted wave approximation” *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **7**, 2396 (1974).
- [37] HERSHKOWITZ, M. D. e SEATON, M. J. “The calculation of resonances in electron-ion scattering using the distorted wave approximation” *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **6**, 1176 (1973).
- [38] VIANNA, JOSÉ D. M.; FAZZIO, A. e CANUTO S. “Teoria quântica de moléculas e sólidos-simulação computacional.” *Ed. Livraria da Física*, São Paulo, 2004.

## Referências

- [39] BUNGE, A.; V. “Introdução à química quântica”, *Ed. Edgar Blücher Ltda*, São Paulo (1977).
- [40] SLATER, J.; C. “Quantum Theory of Matter”, 2ª Edição, *Ed. McGraw-Hill*, New York (1968).
- [41] EDMONDS, A. R. “Angular Momentum in Quantum Mechanics.” 3ª Edição, *Princeton University Press*, Princeton (1974).
- [42] BURKE, P. G.; CHANDRA, N; e GIANTURCO, F.; A. “Electron-molecule interactions IV. Scattering by polyatomic molecules” *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5**, 2212 (1972).
- [43] COUSTENIS, A.; e HIRTZIG, M. “Cassini-Huygens results on Titan’s surface” *Res. Astron. Astrophys.* **9**, 249 (2009).
- [44] PENTEADO, P. F.; GRIFFITH, C. A.; GREATHOUSE, T. K.; e de BERGH, C.; “Measurements of CH<sub>3</sub>D CH<sub>4</sub> in Titan from infrared spectroscopy”, *Astrophys. J. Lett.* **629**, L53 (2005).
- [45] NILSSON, E. J. K.; e JOHNSON, M. S. “Isotopic analysis of atmospheric hydrocarbons from CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub>” *IOP Conf. Series: Earth and Environm. Science* **6**, 282017 (2009).
- [46] LINO, J. L. S “Elastic electron scattering by CH<sub>4</sub> in the low-energy range”, *Phys. Scripta* **79**, 025303 (2009).
- [47] LINO, J. L. S “Elastic scattering by CH<sub>4</sub> by electron impact”, *Commun. Theor. Phys* **50**, 1229 (2008).
- [48] CHO, H.; PARK, Y. S.; y CASTRO, E. A.; de SOUZA, G. L. C.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, LEE; M. –T. “A comparative experimental-theoretical study on elastic electron scattering by methane.” *J. Phys. B: Atom. Opt. Phys.* **41**, 045203 (2008).
- [49] LEE, Y. –F. “Electron scattering from molecule CH<sub>4</sub> at 10-5000eV” *Chinese Phys.* **12**, 750 (2003).

## Referências

- [50] NISHIMURA, T. e ITIKAWA, Y. “Electron scattering of electrons by methane molecules” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27** 2309 (1994).
- [51] VŮKOVÍČ, L. e TRAJMAR, S.; “Electron impact excitation of methane” *J. Chem. Phys.* **78**, 4947 (1983).
- [52] <http://www.phys.ncl.ac.uk> (Universidade de Newcastle, Reino Unido).
- [53] VINCENTE, A, “Molecular Symmetry and Group Theory”, 2<sup>a</sup> Ed. *British Library Cataloging Publication Data*. (2001).
- [54] HARRIS, C. D.; e BERTOLUCCI, M. D.; “Symmetry and spectroscopy- An introduction to vibrational and electronic spectroscopy” *Oxford University Press* (1978).
- [55] GERSHUNI, G.; Z.; ZHUKOVITSKII e ZAITSEV, V.; M. “Electronic structure of the methane molecule” *J. of Structure Chemistry*, **5**, 1573 (1964).
- [56] DUNNING, T. H. “Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms” *J. Chem. Phys.* **53**, 7 2823 (1970).
- [57] DUNNING, T. H. “Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. III. Contraction of (10s6p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms” *J. Chem. Phys.* **55**, 2 (1971).
- [58] NAKANO, T.; TOYODA, H.; e SUGAI, H. “*Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 2908 (1991); **30**, 2912 (1991).